



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la
Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière
E

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Matallah souad

Le :

*Structure électronique et mode de liaison dans les
complexes de métaux de transition :
Approche théorique basée sur la DFT*

Jury :

Meghezzi Ahmed	Professeur	Université de Biskra	Président
Chadli Abdelhakim	MCA	Université de Biskra	Examineur
Nebbache Nadia	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, et la volonté pour la réalisation de ce modeste travail.

*Je tiens à remercier vivement mon promoteur **Pr. Nadia Nebbache** Pour son aide, sa disponibilité et sa patience, ainsi que pour ses conseils.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au **Professeur Ahmed MEGHEZZI**, directeur du laboratoire de chimie appliquée au sein duquel ce travail a été réalisé, d'avoir accepté de juger mon travail*

*Je tiens à remercier également **Dr. Chadli Abdelhakim** d'avoir accepté
D'examiner mon travail.*

*Merci à toute personne qui de près ou de loin a contribué à faire avancer ce
Travail.*

Dédicace

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la
Reconnaissance, c'est que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à mes chers
parents qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite.*

À mes chers frères : Azzedine , Aziz, Salih et Moud

À mes chères sœurs : Aïcha, Fatima

*Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral à tous ma
famille*

À mes amis : Safa, Louikha, Warda, Nour elhouda, Soumaya

*Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et
mon affection la plus sincère .*

Liste Des Figures

Figure .1.1 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau

Figure .1.2 ;(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle

(b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel

Figure.II.A.1:Tétrachlorobis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) ou (SnCl₄DTT₂)

Figure .II.A.2:Lapasserelledesmétauxdetransition

Figure. II.A.3: NTE pour différents complexes organométalliques

Figure II.A.4: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 é

Figure.II.A.5: Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Figure II.B.1 : Lasschémasurles effets derotation

Figure II.B.2 : Éléments de symétrie du formaldéhyde. σ_v et σ_v' sont deux plans de réflexion non équivalents.

Figure II.B.3: plan σ_d et σ_d' de la molécule [AuBr₄]⁻

Figure III.1 : les formules de groupe de symétrie des complexes [ML₃]

Figure III.2: Diagramme énergétique du complexe [OsH₃]⁻

Figure III.3: les formules de groupe de symétrie des complexes [MH₄]

Figure III. 4: Diagramme énergétique du complexe [OsH₄]⁻

Figure III.5 : La Diagramme énergétique du complexe [PtH₄]⁺

Figure III.6 : Diagramme énergétique du complexe MoX₄

Figure III.7: Diagramme énergétique du complexe WX₄

Liste des tableaux

Tableau II.A.1 : les géométries des complexes en fonction du nombre de ligands

Tableau II.A.2: Différents types de ligands

Tableau II.B.1 : Correspondance entre les notations de Schoenflies et Hermann-Mauguin

Tableau III.1: Dénombrements orbitaux ($d^m sp^n$) pour Chaque Stœchiométrie et Dénombrement d'électrons d

Tableau III.2: Combinaisons de symétrie des orbitales métalliques nd , $(n + 1)s$ et $(n + 1)p$ dans divers Groupes

Tableau III.3: Décompositions de Symétrie des systèmes MH_4

Tableau III.4: Ensembles de Géométries possibles pour MH_x

Tableau III.5 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MH_3]^+$

Tableau III.6 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MH_3]^-$

Tableau III.7 : Diagramme énergétique du complexe $[OsH_3]^-$

Tableau III.8: Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MH_4]^+$

Tableau III.9 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MH_4]^-$

Tableau III.10 : Structures HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des complexes $[OsH_4]^-$ de calcul DFT B3LYP/LANL2DZ

Tableau III.11 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MoX_4]$

Tableau III.12 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MoX_4]^+$

Tableau III.13 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[MoX_4]^-$

Tableau III.14 : présente la structure orbitales HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire dans complexes MoX_4 .

Tableau III.15 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[WX_4]$

Tableau III.16: Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[WX_4]^+$

Tableau III.17 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes $[WX_4]^-$

Tableau III.18 : la structure HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire dans complexes WX_4

Liste des abréviations

AO : Atomic Orbitals.

B3LYP: Becke3-paramètres Lee-Yang-Parr.

DFT :Density Functional Theory

DO : Le degré d'oxydation

EVM : Nombre d'Electrons de Valence du Métal

GGA : Generalized Gradient Approximation

GPS : Les groupes ponctuels de symétrie

HOMO : Highest occupied moléculaire orbital

HF: Hartree_Fock.

LDA : Local densité approximation

LUMO : Lowest Unoccupied Moléculaire orbital

LANL2DZ : Los Alamos National La boratory 2 double-Z.

MO : Molecular Orbitals

MEP : Moléculaire Électrostatique Potentiel

NEV : Le nombre d'électrons de valence

NENL : Le nombre d'électrons non liants

NTE : Nombre Total d'Electrons

ΔE_{gap} : l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO.

μ : Moment dipolaire.

Ψ : Wave Function

P : Electron Density

Sommaire

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 01

Chapitre I

Les méthodes de calcul quantique

Introduction..... 05

Partie A : Les approximations de base

I L'équation de Schrödinger..... 05

II Approximation de Born-Oppenheimer..... 06

III Approximation de Hartree 07

IV Approximation de Hartree-Fock..... 08

Partie B : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

I La densité électronique..... 09

II Les propriétés de la densité électronique..... 09

III Origine et Cadre de la DFT 10

IV Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... 11

V les équations de kohn et Sham..... 12

VI Approximations et fonctionnelles..... 13

1) Approximation de la densité locale(LDA)..... 13

2))Approximation du Gradient Généralisé(GGA)..... 14

3) Fonctionnelles hybrides..... 14

4) Les bases utilisées dans les calculs quantiques 15

Références 18

Chapitre II

Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

Introduction..... 22

Partie A : Généralités sur les complexes des métaux de transition

I La chimie organométallique..... 22

1. Généralités sur les complexes de coordination..... 22

2. Les complexes 23

3. Géométries des complexes de Coordination 24

II Les métaux de transition 25

1. Les caractéristiques du métal de transition 25

2. Liaisons de coordination 26

3. Propriétés des métaux de transition 27

4. les ligands..... 27

5. Les différents types des ligand.....	28
6. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe.....	28
7. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	29
III les polyhydrures et halogénures métalliques MH_n et MX_n	30

Partie B : la Symétrie moléculaire.

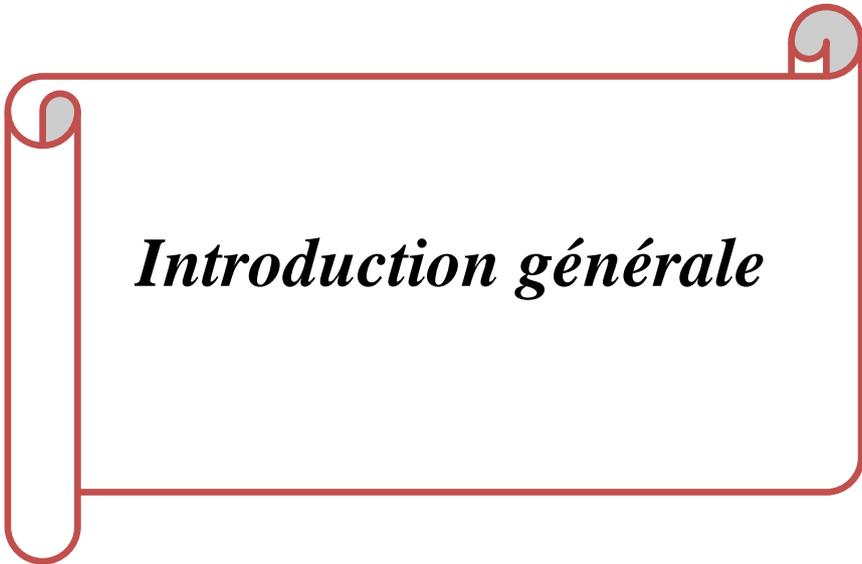
I Notions fondamentales de symétrie moléculaire.....	31
II Eléments et opération de symétrie.....	31
1. Axes propres et rotations propres.....	31
2. Axes impropres rotations impropres.....	31
3. Plans de symétrie et réflexion.....	32
4. Centre de symétrie et inversion.....	33
III Les groupes ponctuels de symétrie GPS	34
1. Les principaux groupes des symétries.....	34
Références.....	36

Chapitre III :

Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Introduction.....	39
I. Méthode d'Analyse de Symétrie Classée Arbitralement.....	39
II. Les descripteurs quantiques orbitaire.....	42
1) Le moment dipolaire.....	42
2) Energie totale (ET).....	42
3) Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	42
4) L'écart énergétique (ΔE).....	42
5) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	43
III. Etude DFT de l'effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes	43
1. Etude DFT des polyhydrures métallique $[MH_n]^q$ ($n=3,4$) et ($q=-1,+1$).....	43
a. Cas des complexes $[MH_3]$	43
b. Cas des complexes $[MH_4]$	49
2. Etude DFT d'une série d'halogénures de métaux de transition de type $[MX_4]^n$ avec [M= Mo, W] et la charge ($n=+1,-1$).....	55
1. Cas des complexes de molybdène $[MoX_4]^n$	55
2. Cas des complexes de tungstène $[WX_4]^n$	58
Conclusion	61
Références.....	62
Conclusion général	64

Annexe1 : Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN.....	65
Annexe2 : Tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie.....	70
Références.....	80



Introduction générale

Introduction générale

Les complexes de métaux de transition de par leurs propriétés exceptionnelles constituent un domaine à part de la chimie de coordination qui ne cesse de progresser en raison des applications potentielles innovantes et variées de ces matériaux en particulier en chimie, physique, médecine, optoélectronique, catalyse, l'industrie pharmaceutique, en vironnement et bien d'autres. De nombreuses recherches aussi bien théoriques qu'expérimentales ont été réalisées dans ces domaines [1-2].

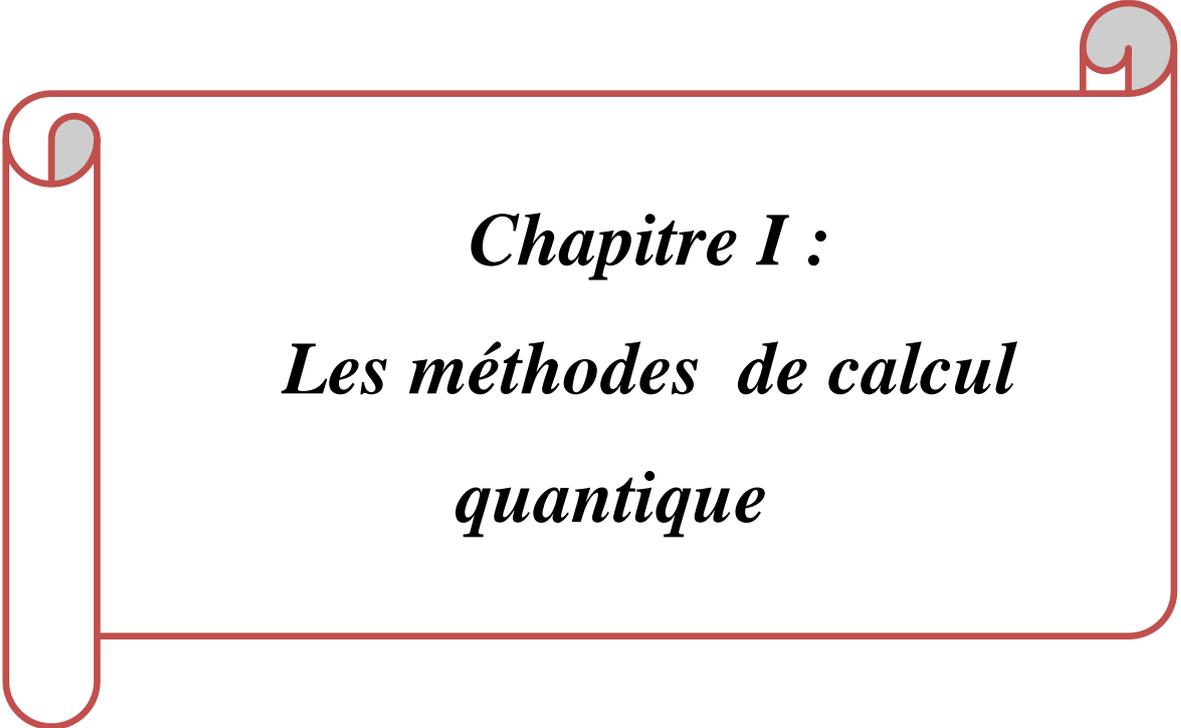
Parallèlement, dans le domaine de la chimie théorique ou computationnelle, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode avancée et assez importante dans la modélisation des phénomènes chimiques où l'énergie du système est explicitement déterminée par sa densité électronique [3]. Elle fait aussi permettent d'ajouter aux données expérimentales une description assez fine permettant ainsi d'analyser à l'échelle atomique et moléculaire les différentes propriétés des matériaux. En effet, les théories et les méthodes de calculs précises développées pour décrire les propriétés des molécules ont considérablement évoluées ces vingt dernières années en particulier avec le progrès technologique spectaculaire de l'outil informatique [4].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'impact de la symétrie sur la structure électronique d'une série de complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés sur la méthode DFT. Le manuscrit est scindé essentiellement en trois chapitres dont le premier est consacré à une initiation aux méthodes de calcul quantiques avec un aperçu sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [5], et le deuxième chapitre regroupe des généralités sur la chimie des complexe de métaux de transition et les notions de symétrie moléculaire.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la structure électronique d'une série de polyhydrures métallique [MH_n] avec (n=3,4) Des études théoriques sont réalisées pour les atomes métalliques (M= Zr, Mo, Pd,Ru,Os,Pt,Nb,Tc,Rh,Au,W)et de complexes halogénures de métaux de transition [MX₄] avec(X=F ,Cl , Br ,I)à l'aide de calculs quantiques en méthode DFT. Le logiciel Gaussian09 utilisé pour les calculs ainsi que les tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie sont présentés en annexe.

Références

- [1]. A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 7377-7387.
- [2]. C. Li, Y. Cai, M. Pang, X. Zhou, X. Luo and Z. Xiao, *Biosensors and Bioelectronics*, 2020,147, 111-779.
- [3]. D.R. Hartree , *Proc. Cambridge Philos. Soc*,1928, 124,89 .
- [4]. Yaoquan, Tu, Attao.L.. *Combining Quantum Mechanics and Molecular Mechanics. Some Recent Progresses in QM/MM Methods*.Elsevier.Inc, 2010,59,1-15
- [5]. D.A.Mcquarrie, J.D. Simon, *Chimie physique Approche moléculaire*, Dunod, France,2000, 293- 311 .



Chapitre I :
Les méthodes de calcul
quantique

Introduction :

Dans ce premier chapitre, on introduit les principales notions de chimie quantique qui permettent d'aboutir aux différentes méthodes de calcul théoriques dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT), qui est la plus populaire à l'heure actuelle. Les calculs basés sur la DFT constituent une alternative de choix aux méthodes ab-initio. [1]

Les développements importants aux niveaux théorique et logiciel, couplés à une puissance de calcul accrue des ordinateurs, ont permis d'obtenir des résultats qualitatifs de plus en plus précis avec cette méthode sur des systèmes relativement complexes. Par exemple, son utilisation dans la chimie des complexes de métaux de transition a explosé ces dernières années, à tel point qu'elle dépasse les méthodes classiques, on cite entre autres les méthodes de Hartree et de Hartree_Fock. C'est principalement parce que les calculs basés sur la DFT donnent des résultats plus précis que les méthodes conventionnelles à un coût de calcul nettement inférieur.[2]

Partie A : Les approximations de base

I. L'équation de Schrödinger :

En chimie moléculaire, le but fondamental de toute méthode quantique est basé sur la résolution de l'équation dit de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$

H : l'opérateur hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système

E : l'énergie totale du système

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{I.2})$$

- l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i \quad (\text{I.3})$$

- l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_n = \sum_{K=1}^n -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_K \quad (\text{I.4})$$

- l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux :

$$\widehat{V}_{n-n} = \sum_K^N \sum_{l < k}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} \quad (I.5)$$

- l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons :

$$\widehat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{i > j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (I.6)$$

- l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux) :

$$\widehat{V}_{n-e} = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{|R_n - r_i|} \quad (I.7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme ;

$$\left[\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{K=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_K + \sum_K^N \sum_{l < k}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} + \sum_{i=1}^n \sum_{i > j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{|R_n - r_i|} \right] \times \Psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_n) = E \Psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_n) \quad (I.8)$$

II. Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer. [3]

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, nous pouvons raisonnablement considérer les noyaux comme fixes par rapport au mouvement des électrons. [4]

L'opérateur hamiltonien électronique du système se définit par :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{en} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \sum_{i > j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{|R_n - r_i|} \quad (I.9)$$

Et la forme de la fonction d'onde comme suit :

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = x(R) \varphi(r, R) \quad (I.10)$$

Où:

$x(R)$: La fonction d'onde nucléaire

$\Phi(r, R)$: La fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes, ou les positions R sont des paramètres fixés [5].

Si on remplace les équations (I.9) et (I.10) dans l'équation (I.7), on obtient :

$$H_{el} \varphi(r, R) = E_{el}(R) \varphi \quad (I.11)$$

- l'énergie Born-Oppenheimer $E_{BO}(R)$ est la somme de l'énergie électronique et du terme d'interaction répulsif entre les noyaux :

$$E_{BO} = E_{el} + \sum_K^N \sum_{l < k}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} = E_{el} + V_{nn} \quad (I.12)$$

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

III. Approximation de Hartree :

La complexité de l'équation (I. 12) est due aux interactions électron-électron qui empêche une séparation en n équations mono-électroniques. Pour simplifier la résolution de cette équation, Hartree [6] a proposé d'écrire la fonction d'onde à n électrons comme étant le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques [7] :

$$\varphi(r_1, r_2 \dots r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots (r_n) \quad (\text{I.13})$$

Cette équation est appelée le produit de Hartree. Chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit :

$$h_i\varphi_i(r_i) = E\varphi_i(r_i) \quad (\text{I.14})$$

L'équation (I.14) est appelée: équation de Hartree.

L'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons $\sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{|r_i-r_j|}$ peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ de l'électron dans le champ moyen des autres. L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_i|} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (\text{I.15})$$

Où :

$$\sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) = \int d^3 r \frac{\rho_i(r')}{|r-r'|} \text{ Représente le potentiel de Hartree}$$

Et $\rho_i(r') = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2$ est la densité électronique en r auquel contribuent tous les états mono-électroniques du système.

Les électrons sont des particules identiques indiscernables qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli [8]. Deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbite. Donc, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Et de lui la solution donnée par l'approximation de Hartree ne

correspond pas tout à fait à la réalité. Le dernier résultat est plus sérieux, l'approximation " Hartree_Fock "[9] prend en compte la rotation pour résoudre l'équation de Schrödinger.

IV. Approximation de Hartree_Fock :

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree [6] et Fock [9] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant peut s'écrire comme suit [10].

$$\varphi_{SD} = \varphi(r_1; r_2; \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_n(r_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(r_n) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (I.16)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Où chaque fonction d'onde φ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down). Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel [11].

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree_Fock :

$$E_{HK} = \langle \varphi_{SD} | H | \varphi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left[\iint |\varphi_i(r_i)| \cdot |\varphi_i(r_i)| \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_j(r_j)| \cdot |\varphi_j(r_j)| \cdot dr_i \cdot dr_j - \iint \varphi_i(r_i) \cdot \varphi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \varphi_j(r_i) \varphi_i^*(r_j) \cdot dr_i \cdot dr_j \right] \quad (I.17)$$

$$\text{Avec : } \hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{z_j}{|R_j - r|}$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre Noyaux et électrons. Les deux autres termes, respectivement : l'intégrale de Coulomb est notée

J_{ij} (qui s'appelle l'intégrale de Hartree (potentiel) et l'intégrale d'échange désigne K_{ij} . La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle Hartree_Fock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)] \quad (I.18)$$

Notons que cette méthode ignore toutes les corrélations entre les positions relatives des deux électrons autres que celles introduites par la forme antisymétrique, ce qui peut avoir un impact significatif sur la précision des calculs. L'équation Hartree_Fock diffère de l'équation Hartree en ce que le terme commutatif a la forme intégrale de l'opérateur non local [12]. Les équations de Hartree_Fock sont donc difficiles à résoudre, en particulier pour les systèmes à grand nombre d'électrons. Cette approximation Hartree_Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire.

Partie B : La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

Au cours des dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité [13,14] est devenue un outil théorique qui occupe une place très importante dans les méthodes utilisées pour décrire et analyser les propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, en particulier pour les électrons du système contenant une grande quantité de la matière [15,16]. La DFT est une théorie qui utilise la densité électronique comme fonction fondamentale plutôt que la fonction d'onde, contrairement à d'autres approximations (Hartree et Hartree_Fock). L'idée est de considérer l'énergie d'un état fondamental en fonction de sa densité électronique $E[\rho]$ [17].

I. La densité électronique :

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, excepté une :

$$\rho(r) = N \int |\Psi_i(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_N)|^2 ds_1, ds_2, \dots, ds_n \bar{dr}_1 \bar{dr}_2 \dots \bar{dr}_N$$

$\rho(r)$ Détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume

\bar{dr}_1 avec un spin orbitaire lorsque les N-1 autres électrons ont des positions et des spins orbitaires dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ . $\rho(r)$.

II. Les propriétés de la densité électronique

* $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace (autour des noyaux) donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(r) dr = N \text{ et } \sqrt{\rho(r)} \geq 0$$

$\rho(r)$ Est une observable mesurée par diffraction des rayons X [18].

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux :

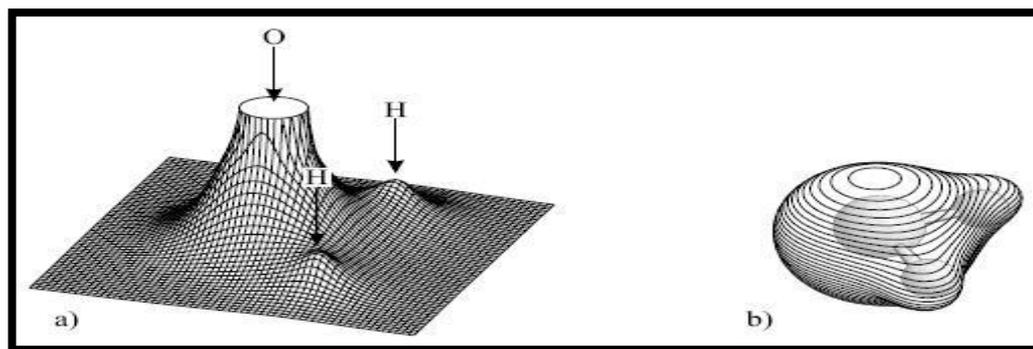


Figure 1.1 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [19].

a) carte relief montrant les valeurs projetées dans le plan qui contient les noyaux

b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

III. Origine et Cadre de la DFT :

L'origine de la théorie remonte aux travaux de Thomas et Fermi [20, 21] ; qui a introduit des considérations statistiques pour approximer la distribution des électrons dans un atome. Thomas (1927) [20] fait l'hypothèse suivante : l'électron Répartis uniformément dans l'espace, mais pas de manière à ce que plus de Deux par rouleau, et il y a aussi un champ potentiel effectif, qui lui-même est déterminé par la charge nucléaire et la distribution des électrons. Expression modèle de thomas-Fermi traite de la densité électronique et dérive de ces hypothèses. Ce pendant, l'équation de Schrödinger a déjà été proposée (1926), la méthode de Hartree peu de temps après vint et dominerait la chimie quantique. Néanmoins, l'extension de la théorie Hartree de Fock inclut la commutation, qui a son analogie dans le modèle Thomas-Fermi lorsque Dirac montre comment intégrer le swapping [22]. Beaucoup plus tard, en 1951, Slater [23] montre comment un résultat similaire, mais non identique à celui de Dirac, correspond à une simplification de la méthode de Hartree_Fock.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [20] et Lu Sham [17] ont établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'objectif principal de DFT est d'utiliser la densité électronique est utilisée comme grandeur de base pour le calcul. Tandis que la fonction d'onde de nombreux électrons dépend de variables $3N$ (où N est le nombre total de particules système), la densité est une fonction de trois variables, et c'est une quantité plus facilement mesurable traité mathématiquement et conceptuellement.

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps en faisant simplement intervenir sur des observables définies dans l'espace physique \mathbb{R}^3 . Un espace de configuration à $3N$ variables, où la fonction d'onde (HF).

Le formalisme de DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [24].

L'Hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (\text{I.19})$$

Où :

T : l'énergie cinétique.

V_{e-e} : la répulsion coulombienne électron-électron.

V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(r)$.

IV. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes:

1) Théorèmes 1 :

Le principe de base peut être formulé selon Hohenberg et Kohn en résumant : Un système de N électrons en interaction est affecté par un potentiel externe V_{ext} , il existe une correspondance biunivoque entre ρ et V_{ext} est notée $\rho \leftrightarrow V_{\text{ext}}$. Alors l'Hamiltonien est :

$$H_{\text{el}} = T + V_{ee} \sum_{i \neq 1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

Où :

T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons- électrons.

2) Théorèmes 2 :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électrons N et un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$; la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E_{\min}[\rho(r)] = E[\rho_0(r)]$$

Hohenberg et Kohn ont exprimé la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}}\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les électrons et F représente la fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn), avec :

$$E_{HK}[\rho(r)] = \langle \rho(r) | T + V_{ee} | \rho(r) \rangle$$

$$E_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

La connaissance de la fonctionnelle $E_{HK}[\rho(r)]$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

V. Les équations de kohn et Sham :

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une approche pratique en 1965 pour utiliser plus facile à faire DFT en utilisant un système virtuel avec la même densité d'électrons qu'un système de systèmes réels, mais dans lequel les électrons n'interagissent pas. Intérêt de cette approche vient du fait que les expressions des énergies cinétique et potentielle ce système imaginaire est bien connu [25].

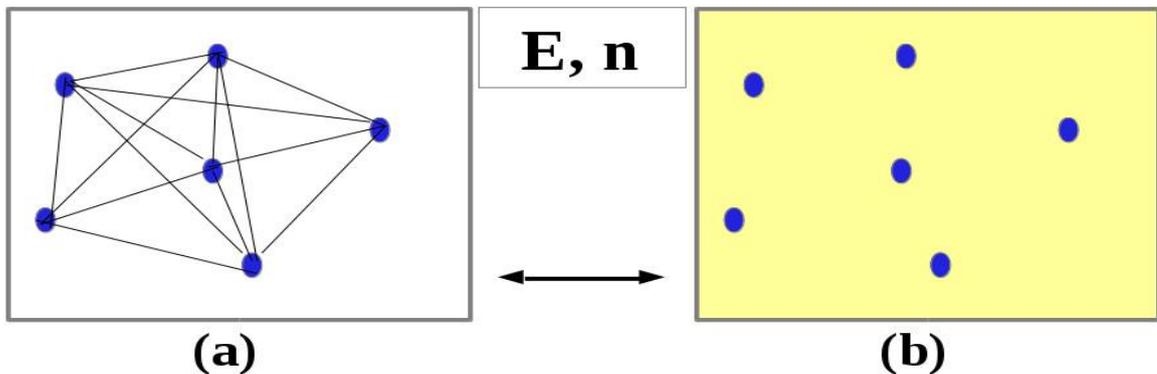


Figure 1.2 ;(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle.

(b) : Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même Densité électronique que le système réel [26].

Pour ce système imaginaire, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. Pour les systèmes en interaction, la fonctionnelle de densité $F[\rho(\vec{r})]$ peut être déterminée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\varphi(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N$$

Où le potentiel effectif est de la forme:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr + V_{xc}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées : [27]

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

VI. Approximations et fonctionnelles :

Tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

1) Approximation de la densité locale (LDA) :

Kohn et Sham ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides comme un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ , elle est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]. d^3r$$

D'où : $\varepsilon_x, \varepsilon_{corr}$ sont les énergies d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_{corr}(\rho)$$

Et on peut écrire l'expression suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r). \{ \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)] \}. d^3r$$

2) L'approximation du gradient généralisé GGA :

L'approximation généralisée du gradient GGA (Generalized Gradient Approximation) permet une meilleure évaluation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est nécessaire pour améliorer la précision du calcul DFT et remédier aux lacunes des méthodes LDA et LSDA [28].

L'énergie dans cette approche prend la forme générale similaire à celle de LDA suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]. d^3r$$

$\varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]$: Est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

On les appelle aussi les fonctionnelles non locales NLD (de l'anglais Non-Local Densité). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait corrigent l'énergie E_{xc} correspondantes [29].

3) Fonctionnelles hybrides:

La fonctionnelle d'échange-corrélation de troisième génération est hybride fonctionnel. L'avantage de ces fonctions est qu'elles combinent une partie méthode GGA et partie Hartree_Fock. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke et impliquait l'échange de 20% haute fréquence. Des années 90 à aujourd'hui, la fonctionnelle dite B3LYP (en 1994) [30, 31, 32] sont encore les plus utilisées. [33]

Malgré leur popularité, notamment en chimie quantique, les fonctionnels hybrides ont connu

Lorsqu'il s'agit d'états solides en physique, le taux de réussite est beaucoup plus faible. Autres méthodes Les véhicules hybrides sont appelés véhicules méta-hybrides (en anglais Hybrid-Meta

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

GGA (HM-GGA)), où nous installons B1B95, BB1K, MPW1B95, MPW1KCIS, PBE1KCIS, TPSS1KCIS, et TPSSh. [34]

Descriptions de fonctions plus détaillées et références associées diverses fonctionnalités peuvent être trouvées dans S.F. Sousa et ses critiques groupe. [33]

Pour nos calculs nous avons utilisé la fonctionnelle GGA : (1)- BP86 (Becke (B88) Perdew (P86)), [30,35] et(2)- PW91 (Perdew Wang 91), [34] et (3) PBE (Perdew Burke Ernzerhof). [35]

- a) BP86 est la fonctionnelle commutative de Becke88 (B88) Perdew Corrélation Functionals 86 (P86), développé par JP Perdew et AD Becke, 1988.
- b) Functional PW91 est un exemple de Functional PW91 connexe, développé Par J.P. Perdew et Y. Wang, 1991
- c) La **PBE** combine les fonctionnelles d'échange-corrélation **Perdew Burke Ernzerhof** Développées par les auteurs J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof en 1996

4). Les bases utilisées dans les calculs quantiques :

Après avoir présenté l'essentiel des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il est nécessaire de présenté les types de bases utilisées dans les calculs.

Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- ◇ Les orbitales de type Slater ou STO [36].
- ◇ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [37].

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\alpha}$$

Avec $\alpha = \zeta r$

N étant le facteur de normalisation, n , l et m sont les nombres quantiques, ζ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbital, $Y_{l,m}$, L sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec r de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [38] ets'écrivent sous forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\alpha^2}$$

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

Ces fonctions qui montrent une dépendance en r^2 sont d'un maniement beaucoup plus simple car le produit de deux gaussiennes est encore une fonction gaussienne, ce qui n'est pas le cas des orbitales de Slater.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques. En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-n Gencore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussienne primitives (PGTO) de forme :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO}$$

d étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} . k est le degré de contraction.

On peut définir les bases suivantes :

- La base simple- ζ , ou SZ (simple zêta), lorsqu'il s'agit d'une seule contraction.
- La base double- ξ , ou DZ pour (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions.
- La base triple- ξ , ou TZ pour (triple zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions.

La DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de la base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus précision.

Les fonctions de polarisations, sont surtout utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques, optiques, et peuvent aussi être ajoutées pour accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la forme du nuage électronique par rapport à la symétrie phérique de l'atome.

Les bases introduites par Pople [39,40], sont caractérisées par les symboles:

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

- n-ijG pour les bases DZ.
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG**.

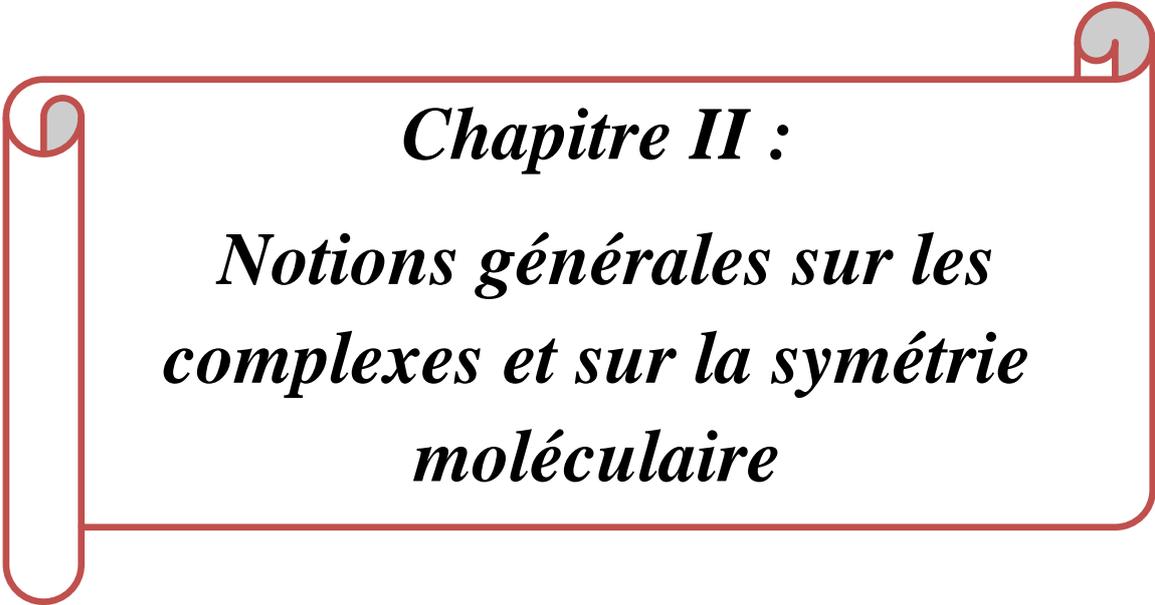
Références

- [1]. F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C.Lapinte, *Organometallics*, 2005, 24, 4558-4572.
- [2]. (a) N. C. Handy, dans *Lectures Notes in Quantum Chemistry II*, European Summer School in Quantum Chemistry ; O. B. Roos., éd., Springer-Verlag : Berlin, 1994, p. 91.
(b) A. D. Becke , R. G. Parr, W. Kohn. *J. Chem. Phys.* 1996, 100, 12974.
(c) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko. *J. Chem. Phys.* 1997, A101, 5384.
- [3]. D. Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990, 1-43.
- [4]. D.A.Mcquarrie, J.D. Simon, *Chimie physique Approche moléculaire*, Dunod, France, 2000 293- 311.
- [5]. Dr.N. NEBBACHE , 'Origines, formalisme mathématique et postulats de la mécanique quantique' *Cours de Chimie quantique*, Université de Biskra ,2016.
- [6]. D.R. Hartree , *Proc. Cambridge Philos. Soc.*1928, 24, 89.
- [7]. P. Kiréev. *La physique des semi-conducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, 1975.
- [8]. W. Pauli. *Phys. Rev*, 1940,58, 716.
- [9]. V. Fock, *Z. Phys*,1930 , 61-62, 126- 795 .
- [10]. P. S. Moussounda, *Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I*, 2006.
- [11]. E.J. Baerends, M. Grüning, O.V. Gritsenko. Exchange-correlation energy and potential as approximate functionals of occupied and virtual H2 Kohn-Sham orbitals Application to dissociating. *J. Chem. Phys.*,2003, 118(16):7183-7192 .
- [12]. Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide*7 ed, Dunod.
- [13]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys, Rev.*1964, 136-864.
- [14]. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys*, 1999,71, 1253-1266.
- [15]. R. M. Dreizler, E. K .U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the QuantumManyBody Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [16]. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [17]. W. Kohn and L.J.Sham, *Phys.Rev A.* 1965, 140, 1133.
- [18]. a) F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* 1960, 17, 477.
b) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256.
c) J. Cizek, J. Paldus, *Phys. Scripta* 1980, 21, 251.
d) R. J. Barlett ,G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 2114.

- [19]. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd ed, Wiley , 2001.
- [20]. P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964 , vol. 163 ,p. 864.
- [21]. Thomas, Cambridge Philos.Soc, 1927 , 23 , p. 542.
- [22]. P.A.M. Dirac, proc. Roy. Soc. (Londres), 1929,123 ,714.
- [23]. J.C. Slater, the Self-Consistent field for Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974.
- [24]. Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane ,1978.
- [25]. Xiulin.R.Computational Methods for Nanoscale energy transport, chapter 5: first principles method, school of Mechanical Engineering Purdue Univer,2020.
- [26]. A.Becke,Phys .Rev.A, 1988,vol.38,p.3098.
- [27]. W. Kohn L.J. Sham, Phys, Rev. B1965, 140, 1133
- [28]. A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev, 1988, 38, 3098-3100
- [29]. Perdew J. P, Burke, K, Wang,Y.Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. Phys. Rev.1996,54, 16533-16539
- [30]. A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 1988, 3098-3100.
- [31]. C. Lee, R. G. Parr, W. Yang ,Phys. Rev. B, 1988,37, 785-789.
- [32]. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 1996,104, 1040-1046.
- [33]. S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, J. Phys. Chem. A, 2007 ,111, 10439-10452.
- [34]. (a) J.P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation. In Electronic Structure of Solids; Ziesche, P., Eschig, H., Eds.;AkademieVerlag: Berlin, Germany, 1991; pp 11-20.
- (b) K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional. In: Dobson J.F., Vignale G., Das M.P,1998.
- (eds) Electronic Density Functional Theory. Springer, Boston, MA.
- [35]. J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 1986 ,33, 8822-8824
- [36]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.1996, 77, 3865-3868.
- [37]. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, the Journal of Chemical Physics, 1969, 51,2657-2664.
- [38]. S. F. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1950, 200, 542-554.
- [39]. J.A.Pople, R.Ditchfield ,W.J.Hehre,J.Chem.Phys.,1971,54,724

Chapitre I : les méthodes de calcul quantique

[40]. M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of liquid, Clarendon Press, Oxford , 1989 ,5-76



Chapitre II :
***Notions générales sur les
complexes et sur la symétrie
moléculaire***

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

Introduction :

La chimie des complexes de métaux de transition ne cesse d'évoluer aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique. En effet, la chimie des composés de coordination inorganiques ou organométalliques touche pratiquement tous les domaines plusieurs domaines de pointe telle que la spectroscopie, la médecine et l'industrie des catalyseurs, des colorants Etc. Les cinquante-six éléments chimiques dits métaux de transition actuellement connus comportent tous, soit à l'état d'élément simple, soit dans un état oxydé stable, une sous-couche électronique d ou f partiellement remplie [1].

L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines. À l'état de corps simples, ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Fortement électropositifs, les éléments de transition, à l'exception des métaux nobles, se dissolvent généralement dans les acides minéraux [2]. Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques. L'existence simultanée de valences multiples explique leur tendance à la formation de phases non stœchiométriques, ainsi que les propriétés physiques particulières de certains composés et de quelques complexes, propriétés physiques largement utilisées par l'industrie (ferrites en informatique, grenats dopés pour l'émission laser par exemple). Les nombreuses applications des éléments de transition et de leurs dérivés en font ainsi des matériaux d'une importance économique essentielle [3].

Partie A : Généralités sur les complexes des métaux de transition

I. La chimie organométallique:

1. Généralités sur les complexes de coordination :

Les complexes de coordination jouent un rôle important en chimie organique. En 1963 Ziegler et Natta ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine, qui ont conduit notamment au développement de catalyseur basée sur les métaux de transition. L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

chimie organique de synthèse. En effet, la chlorophylle, vitale pour la photosynthèse des plantes, est un complexe de magnésium et l'hémoglobine qui apporte l'oxygène aux cellules des êtres vivants est un complexe de fer [4, 5].

2. Les complexes :

Le complexe est composé de cations métalliques (moins généralement un atome de métal) centre entouré d'ions ou de molécules apparentées L'atome central est lié chimiquement. Nous utilisons aussi des mots composés coordination pour caractériser les complexes. Certains composés comprennent Plusieurs atomes centraux : on les appelle des complexes polynucléaires [6].

La formule générale de tous les complexes est la suivante : $[MX_xL_l]^z$

M : atome central (métal).

L : coupleur (donne une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : Ligand radicalaire (apporte un ou un nombre impair d'électrons au métal)

z : charge du complexe.

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans les formules complexes, l'ion métallique est donné en premier, suivi de l'ion le ligand est chargé négativement, puis neutre et enfin chargé positivement [7]. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez complexe.

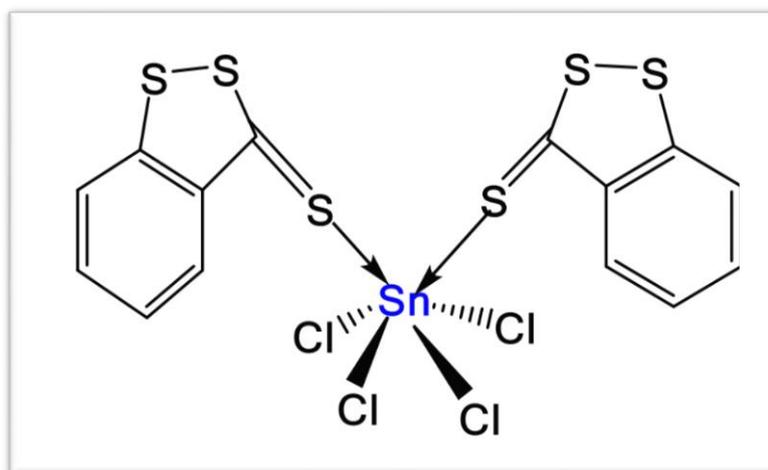


Figure.II.A.1: Tétrachlorobis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) ou $(SnCl_4DTT_2)$ [8].

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

II. Les métaux de transition :

Les métaux de transition sont des éléments à coquilles incomplètes (d) et leur La dernière couche (p) (valence) est vide [9].causer l'existence composés stables , ces éléments vont plus ou moins compléter ces sous-couches La valence des électrons donnés ou partagés par le ligand.ces électrons L'arrivée à , ou au moins l'approche, de la structure est rendue possible par le ligand Électrons pour les gaz nobles suivant les éléments de transition sur la même ligne du tableau Revue [10]. Ces éléments représentent 30% du tableau périodique

3	4	5	6	7	8	9	10
Sc <small>Scandium 3d¹4s²</small>	Ti <small>Titane 3d²4s²</small>	V <small>Vanadium 3d³4s²</small>	Cr <small>Chrome 3d⁵4s¹</small>	Mn <small>Manganèse 3d⁵4s²</small>	Fe <small>Fer 3d⁶4s²</small>	Co <small>Cobalt 3d⁷4s²</small>	Ni <small>Nickel 3d⁸4s²</small>
Y <small>Yttrium 4d¹5s²</small>	Zr <small>Zirconium 4d²5s²</small>	Nb <small>Niobium 4d⁴5s¹</small>	Mo <small>Molybdène 4d⁵5s¹</small>	Tc <small>Technetium 4d⁵5s²</small>	Ru <small>Ruthenium 4d⁷5s¹</small>	Rh <small>Rhodium 4d⁸5s¹</small>	Pd <small>Palladium 4d¹⁰5s⁰</small>
Lu <small>Lutetium 5d¹6s²</small>	Hf <small>Hafnium 5d²6s²</small>	Ta <small>Tantale 5d⁴6s²</small>	W <small>Tungstène 5d⁴6s²</small>	Re <small>Rhenium 5d⁵6s²</small>	Os <small>Osmium 5d⁶6s²</small>	Ir <small>Iridium 5d⁷6s²</small>	Pt <small>Platine 5d⁹6s¹</small>

Figure II.A.2: La passerelle des métaux de transition

1. Les caractéristiques du métal de transition :

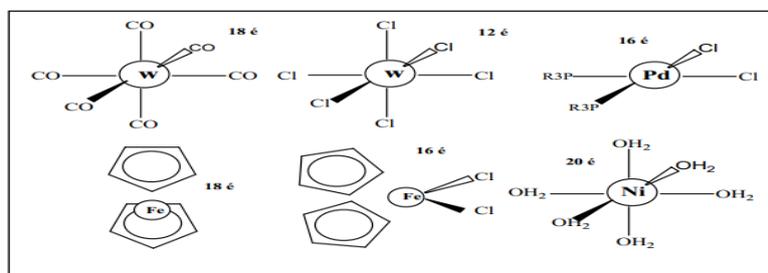


Figure II.A.3: NTE pour différents complexes organométalliques.

a. Le nombre d'électrons de valence (NEV)

C'est le nombre des électrons présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands [10].

$$NEV = nM + 2nL + nX - q$$

nM : le nombre initialement présents dans la couche de valence du métal.

nL : nombre de ligand L.

nX : nombre de ligand X.

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

q : la charge du complexe.

b. Le nombre d'électrons non liants (NENL)

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = nM - nX - q$$

Le NENL est important pour définir l'activité d'un complexe, par exemple dans un complexe dont le NENL est égale à zéro ne peut être oxydé et les réactions seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL est utilisé pour définir la géométrie d'un complexe. Les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour de métal.

c. Le degré d'oxydation (DO)

Si le complexe contient seulement des ligands L ou Ln, le DO égal à la charge du complexe. Si le complexe contient des ligands X :

$$\text{DO} = nX + q$$

Les métaux de transition ont tous nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie [11].

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM :

- **NTE** (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et les électrons de valence du métal.
- **EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE [11].

2. Liaisons de coordination :

La liaison de coordination est une liaison entre l'entité centrale et le ligand. Elles peuvent être de simples interactions électrostatiques ou de véritables liaisons covalentes. Ces liaisons mettent fréquemment en jeu des doublets électroniques liants présents sur des atomes de ligands. Certains ligands possédant plusieurs doublets libres, ils forment plusieurs liaisons avec un même cation. On parle alors de ligands poly dentés et de complexes chélates [12].

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

3. Propriétés des métaux de transition :

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes :

- Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion, Ces éléments ont une faible électronégativité ; Ils utilisés dans des batteries, accumulateurs ou piles électrique alcalines et dans des pigments de peintures ou de matières plastiques.
- Ils forment des alliages les uns avec les autres ainsi qu'avec les autres métaux. et Ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. En raison de leur structure électronique ils forment de nombreux ions et complexes colorés [13].
- La couleur est une autre propriété notable des ions des éléments de transition. Lorsque le complexe de transition est illuminé, il s'excite : les transitions électroniques entre orbitales d sont énergétiquement séparées par des champs de ligands, entre ligands et métal. [15] [14].

4. Les ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Ce qui apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal. Les ligands pairs notés L ou Ln.
- Ce qui apporte un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (ligand radicalaire), sont notés X ou LnX.

Pour les carbènes, oxo (oxène) et nitrène, nous adoptons a priori la formulation de ligand X₂, mais dans certains cas, les carbènes sont mieux représentés par la formulation de ligand L. [10]

Tableau II.A.2: Différents types de ligands. [10]

Ligand	Type	Nombre d'électrons Apportés au métal
H, CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO, PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -allyle, π -ényle, DTC	LX	3
Dioléfine, diphosphine, diamine	L ₂	4
Cp, diényle	L ₂ X	5
Porphyrimato	L ₂ X ₂	6
Arène, trioléfine	L ₃	6
Cycloheptatriène	L ₃ X	7
Cyclooctatétraène	L ₄	8

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

5. Les différents types des ligands:

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous pouvons distinguer :

Monodentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac NH_3) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

- Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :
- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique).
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [6].

a) Les ligands chélatants :

Les interconnexions multilatérales peuvent conduire à l'émergence d'une griffe (du grec signifiant « pince »). Le ligand chélaté contient plusieurs atomes donneurs disposés de manière appropriée pour occuper plusieurs sites de coordination d'un métal. [16]

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants [17].

b) Les ligands pontants :

C'est le pont qui relie de nombreux cations métalliques, Grâce aux différentes paires d'électrons libres qu'ils possèdent [18]. Les liaisons de pontage les plus courantes sont : OH^- , S^{2-} , $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ et $[\text{NH}_2]^-$ [19].

c) Les ligands ambidentés :

Une liaison contenant plusieurs atomes donneurs est appelée ligand mystérieux, c'est-à-dire La liaison contient des atomes qui peuvent se lier au centre métallique, mais leur disposition spatiale ne le fait pas. Ne formez pas d'anneau chélaté avec le métal [16].

6. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe :

La stabilité du complexe est un paramètre très intéressant, dépend de plusieurs facteurs :

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

- Les liaisons ion-ligand sont hautement électrostatiques.
- La charge de la particule, et leur polarisabilité, joueront un rôle central.
- Les structures électroniques des ions et des ligands détermineront les propriétés magnétiques et optiques, et "covalentes" aux liaisons.
- Enfin, la structure du ligand est également importante car elle Déterminera l'effet d'espace et l'effet d'entropie [20].

7. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition :

Afin de décrire la structure électronique des complexes de métaux de transition [21], il est nécessaire de combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori c'est très difficile car il y a beaucoup de trajectoires. Les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :

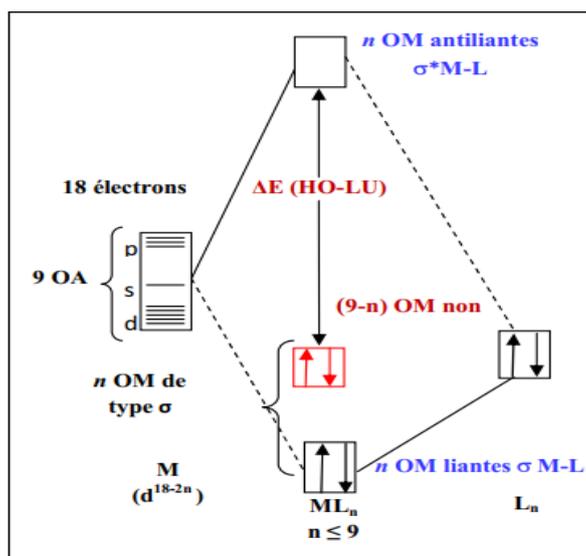


Figure II.A.4: Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18 é

La description électronique du ligand ne peut se limiter à un unique effet σ . Les ligands ont des orbitales moléculaires à symétrie π , qui peuvent être vides ou pleines (Ceci est courant en chimie organométallique). Deux types de ligands peuvent alors être distingués [22] :

- Le ligand donneur π (2 électrons) déstabilise les orbitales d non liées.
- Ligands accepteurs L qui stabilisent les orbitales d (orbitales moléculaires vides) Non contraignant

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

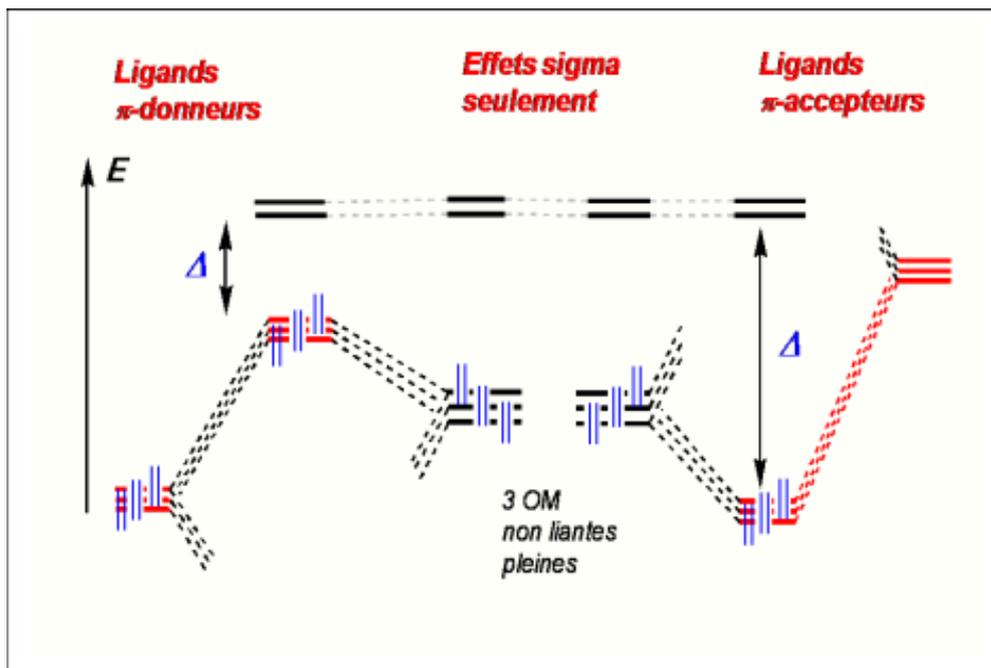


Figure II.A.5: Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

III. les polyhydrures et halogénures métalliques MH_n et MX_n

a. Les polyhydrures métalliques MH_n :

Les polyhydrures métalliques complexes, d'autre part, se forment lorsque des atomes d'hydrogène se lient à des cations métalliques dans un ion complexe. Ces hydrogènes ont généralement une teneur élevée en hydrogène métal et se caractérisent par une réactivité élevée et une faible stabilité.

par exemple $:MoH_4$, PtH_3 ...

b. les halogénures métalliques MX_n

Les Halogénures de métaux de transition ce sont des composés chimiques constitués de métaux et d'halogènes. Certains d'entre eux sont ioniques, tandis que d'autres ont des liaisons covalentes, et les halogénures métalliques peuvent être des molécules séparées, ou ils peuvent former des structures polymères.

Par exemple $:WCl_4$, MoF_4 ...

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

Partie B : la Symétrie moléculaire

I. Notion de symétrie moléculaire :

L'existence des éléments de symétrie résulte du fait que la molécule possède des noyaux identiques supposés indiscernables de sorte qu'un paissant agir une opération de symétrie sur la configuration de la molécule on obtient une autre configuration qui lui est physiquement indiscernable

II. Eléments et opération de symétrie :

1. Axes propres et rotations propres :

Le symbole général pour un axe propre de rotations est une droite traversant la molécule, telle qu'une rotation de $\alpha=2\pi/n$ produit une molécule qu'il est impossible de distinguer de celle de départ. On dira que la molécule admet un axe de symétrie C_n . L'on voit que les effets de rotation de $2\pi/3$, $2 \times 2\pi/3$, $3 \times 2\pi/3$ sont :

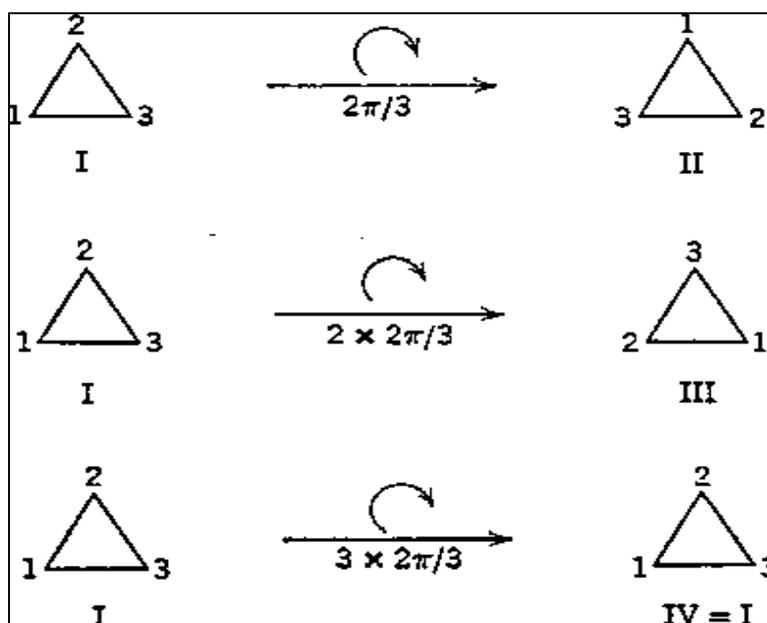


Figure II.B.1 : Las schéma sur les effets derotation [23]

2. Axes impropres et rotations impropres :

Une rotation impropre s'effectue en deux étapes. D'abord la rotation propre, puis la réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de rotation. L'axe sur le quel cette

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

rotation incorrecte se produit est appelé un axe incorrect et est désigné par le symbole S_n , où n indique l'ordre dans le quel la rotation correcte a été effectuée à l'origine.[23]

3. Plans de symétrie et réflexions :

Dans le cas où une molécule possède un plan de symétrie, on définit l'opération δ de réflexion. Les différents types de plans sont les suivant :

a. Les plans ordinaires :

Ce type de plan se rencontre dans les molécules de basse symétrie autrement dit dans le cas de molécules ne possédant qu'un plan de symétrie note δ

b. Les plans verticaux :

Ce sont les plans qui passent par l'axe de rotation d'ordre n le plus élevé (principal) toujours pris selon la direction (OZ) dans un trièdre direct (OXYZ). Ces plans sont notés δ_v .

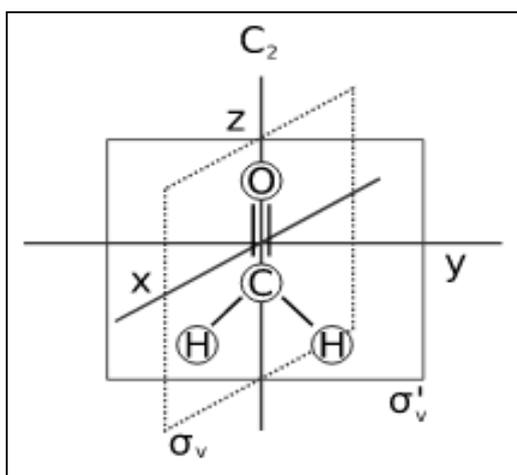


Figure II.B.2 : Éléments de symétrie du formaldéhyde. σ_v et σ_v' Sont deux plans de réflexion non équivalents.

a. Les plans horizontaux :

Ce sont les plans de symétrie perpendiculaires à l'axe principale. On les note δ_h .

b. Les plans diagonaux ou diéroux:

Ce sont des plans de symétrie passant par l'axe principal et bissecteurs de deux axes C_2 perpendiculaires à l'axe principal ou de deux plans δ_v dans la même molécule. On les note δ_d .

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

Exemple : $[\text{AuBr}_4]^-$ est une molécule plane. Il a des axes C_2 ; l'axe principal est C_4 . il a aussi deux plans σ_v contenant une liaison Au-Br ; ces plans sont perpendiculaires .il a aussi deux plans σ_d (d : angle dièdre « dihedral) contenant l'axe principal mais ne contenant pas une liaison Au-Br qui sont perpendiculaires. σ_d est bissecteur des angles Br-Au-Br .il existe aussi un σ_h . [24]

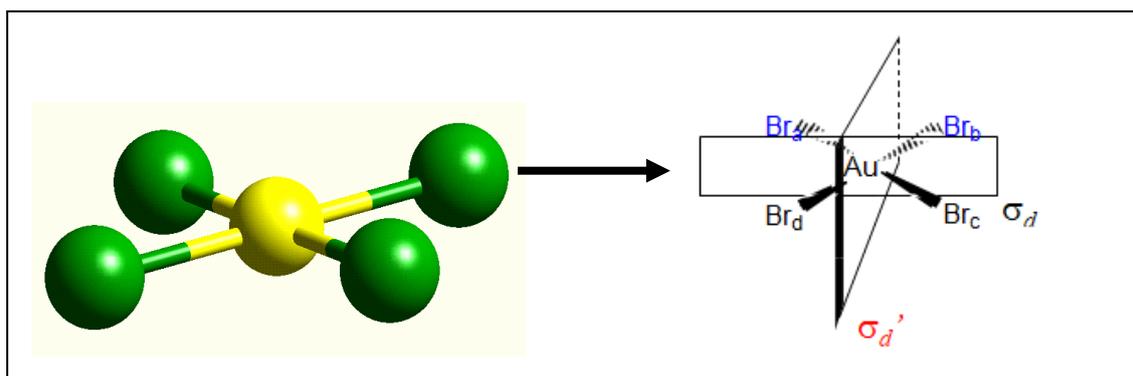


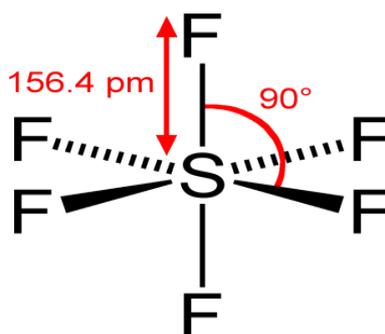
Figure II.B.3 : plan σ_d et σ_d' de la molécule $[\text{AuBr}_4]^-$

4. Centre de symétrie et inversion :

Une molécule a un centre d'inversion (i abrégé) ou centre de symétrie, et si chaque atome de la molécule est en dehors du centre exact, il existe un autre atome identique directement opposé et équidistant du centre. En fait, les mêmes atomes se retrouvent aux points (x, y, z) et $(-x, -y, -z)$ si le centre de symétrie est à l'origine des coordonnées. L'opération de retournement a pour effet de déplacer chaque atome vers le même atome du côté opposé du centre. [25]

Le centre même peut être occupé par un atome ou non. Par exemple, l'hexafluorure de soufre SF_6 présente une géométrie octaédrique et son centre d'inversion se trouve au niveau de l'atome de soufre

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire



III. Les groupes ponctuels de symétrie(GPS):

Les opérations de symétrie d'une molécule (ou d'un autre objet) forment un groupe. En mathématiques, un groupe est un ensemble pourvu d'une opération binaire qui satisfait les quatre propriétés de groupe ci-dessous. Dans un groupe de symétrie, les éléments du groupe sont les opérations de symétrie (et non les éléments de symétrie), et la combinaison binaire (ou produit) de deux éléments a pour effet d'appliquer successivement une opération de symétrie puis l'autre.[23]

1. Les principaux groupes des symétries:

a. Les groupes non axiaux :

Le groupe d'inversion noté C_i , C_s et C_1 est un groupe non -axial. Les molécules de ce groupe n'ont qu'un seul centre de réflexion. Comme le centre d'inversion est un élément de première espèce.

b. Le groupe uni axiaux :

- **Les groupes C_n :** Les molécules du groupe C_n contiennent seulement un axe de rotation propre principal C_n . Sachant que tout axe propre engendre n opérations don l'ordre du groupe est : $h = n$
- **Les groupes C_{nv} :** Ces groupe contiennent un axe principal C_n et n plans des symétries σ_v , contenant chacun l'axe C_n . Le groupe C_{1v} , ne contenant qu'un plan à part l'identité celui-ci se rapporte à un plan ordinaire et le groupe est plutôt noté C_s . L'ordre de ce groupe est " $h=2$
- **Groupes C_{nh} :** Ces groupes contiennent un axe principal C_n et un plan de symétrie σ_h , perpendiculaire à C_n . Pour n , pair ces groupes contiennent un centre de symétrie i .

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

- **Les groupes Dnh** : Ces groupes possèdent un axe principal C_n , n axes C_2 perpendiculaires à l'axe C_n formant des angles égaux entre eux et un plan horizontal σ_h .

Tableau II.B.1 : Correspondance entre les notations de Schoenflies et Hermann-Mauguin

Système	Schoenflies	Hermann-Mauguin
	C_1	1
Triclinique	C_i	1 —
Monoclinique	C_2	2
	C_s	2 ou m
	C_{2h}	2 m
Orthorhombique	D_2	222
	C_{2v}	$mm2$
	D_{2h}	Mmm
Tétragonal	C_4	4
	S_4	4
	C_{4h}	4 m
	D_4	422
	C_{4v}	4 mm
	D_{2d}	42 m
	D_{4h}	4 mmm
Trigonal	C_3	3
	S_6	3
	D_3	32
	C_{3v}	3 m
	D_{3d}	3 m
Hexagonal	C_6	6
	C_{3h}	6
	C_{6h}	6 m
	D_6	622
	C_{6v}	6 mm
	D_{3h}	6 $m2$ —
	D_{6h}	6 mmm
Cubique	T	23
	T_h	$m3$ —
	O	432
	T_d	43 m —
	O_h	$m3m$ —

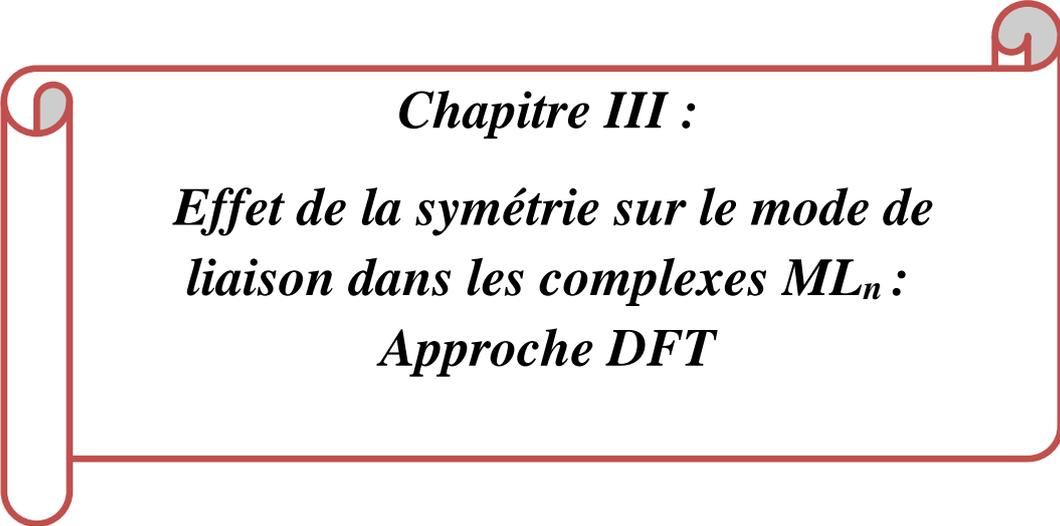
Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

Références

- [1]. Astruc. D, Chimie Organométallique et Catalyse, France, 2013.
- [2]. B. Mohamed Nazim, Magister en Chimie, Université d'Oran, 2012.
- [3]. S. Zendaoui, «Etude des propriétés électroniques et structurales des clusters de métaux de transition », thèse, Université De Constantine 1, 2013.
- [4]. T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1985.
- [5]. Jean-Pierre Mercier. Pierre Godard, Chimie organique: une initiation, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes ,2001, P 19-20.
- [6]. K. Boukebbous, « Etude De Complexes Métalliques Des Ligands Soufrés, Azotés Et D'autres Molécules Halogénés », mémoire de magister, Université Constantine, 2009.
- [7]. A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry Oxford University Press, Inc: New York, NY,1986, 21, 36, 63, 75, 104.
- [8]. Marko.L and Monostory.B.M, the organic of Iron Academic press, New York,1981, 2, p 283.
- [9]. Z. Henda, K.Imen « chimie de coordination des complexes métallique sandwichdu benzène cyclopentadiényle », mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi,2015.
- [10]. Dr.N.MELEMI, Chimie organométallique CHI 102(Polycopié Cours et Exercices1ière année Master),Universté Biskra, 2015.
- [11]. I.SEGHIR,Chimie moléculaire, « Analyse la structure électronique et des propriétés spectroscopiques decomplexes de métaux de transition à l'aide de caalculs quantiques basés sur la DFT », Thèse de doctorat Universté Biskra,2022..
- [12]. W.Redjdal, Université A.MIRA Bejaïa, 2014.
- [13]. Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelfaoui, mémoire d'ingeniorat, Université Mentouri Constantine, 2001.
- [14]. M. Boukelkoul, « Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition », Thèse de doctorat, Université Sétif 1, 2013.
- [15]. W. Oukil et A. Adda, « Elimination de quelques métaux de transition par complexation avec l'acide oxalique naturel et commercial dans l'eau et le méthanol », Mémoire de master, 2014.
-

Chapitre II : Notions générales sur les complexes et sur la symétrie moléculaire

- [16]. D. F. Shriver, P.W. Atkins. Chimie inorganique, Paris, © De Boeck Université, 2001, V 763, P 221
- [17]. F. Touri, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.
- [18]. S. Boulefred, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2010.
- [19]. Pr. N. NEBBACHE, « chimie théorique, Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques », Thèse de doctorat, Université Biskra, 2013.
- [20]. Jean-Claude Bünzli, Chimie de coordination, Chapitre 1, 2008, P 23-24.
- [21]. F. OUANNASSI, « Etude théorique des complexes dimères des métaux de transition avec des ponts d'allyle, de cyclopentadiényle, Structure électronique et modes de coordination », diplôme de master, Université om el bouaghi, 2018.
- [22]. François Mathey et Alain Sevin, Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience, 2001
- [23]. P. Claude A. Daul, Application de la théorie des groupes à la chimie, département de chimie pérolles, CH-1700 Fribourg, 2001.
- [24]. Paul-H Walton, chimie et théorie de groupe, 2001.
- [25]. F. Volatron et P. Chaquin, La théorie des groupes en chimie, DeBoeck, 2017



Chapitre III :
Effet de la symétrie sur le mode de
liaison dans les complexes ML_n :
Approche DFT

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'analyse de l'impact de la symétrie sur la structure électronique et le mode de liaison dans divers complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la DFT.

Cette étude repose essentiellement sur les calculs d'optimisations des arrangements structuraux dans différents groupes de symétrie de deux séries de complexes soient des polyhydrures de métaux de transition simples MH_n [1] et des halogénures de métaux de transition MX_n [2]. Les polyhydrures métalliques complexes, d'autre part, se forment lorsque des atomes d'hydrogène se lient à des cations métalliques dans un ion complexe. Ces hydrogels ont généralement une teneur élevée en hydrogène / métal et se caractérisent par une réactivité élevée et une faible stabilité. De leur part, les halogénures de métaux de transition sont souvent ioniques bien qu'ils existent composés à liaisons covalentes.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09, pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires (voir annexe).

I. Méthode d'analyse de la symétrie selon les orbitales frontières :

Une approximation importante dans la théorie Orbitale moléculaire (OM) est la construction du Orbitale moléculaire (MOs) d'un complexe à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), qui sont généralement séparables en fonctions radiales $R_n(r)$ et harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Pour l'atome central d'un complexe, ML_x, les parties radiales de l'orbitales atomiques (AOs) sont toujours sphériquement symétriques (c'est-à-dire non affectées par une opération de symétrie), mais les harmoniques sphériques se transforment en représentations irréductibles spécifiques en fonction du groupe ponctuel de la molécule.

Dans les complexes les plus stables, les ligands doivent s'orienter de manière à ce qu'il y ait une correspondance maximale entre les représentations irréductibles de leurs orbitales de valence et celles de l'atome central c'est-à-dire le métal. [1]

Dans les tableaux suivants on reporte la méthode d'analyse de la symétrie classée par orbitale dans les polyhydrures métalliques:

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Tableau III.1: Dénombrements orbitaux ($d^m sp^n$) pour Chaque Stœchiométrie et Dénombrement d'électrons d [1]

	d^0	d^2	d^4	d^6	d^8
MH ₃	d^2s	d^2s	d^2s	d^2s	dsp
MH ₄	d^3s	d^3s	d^3s	d^2sp	dsp^2
MH ₅	d^4s	d^4s	d^3sp	d^2sp^2	dsp^3
MH ₆	d^5s	d^4sp	d^3sp^2	d^2sp^3	
MH ₇	d^5sp	d^4sp^2	d^3sp^3		
MH ₈	d^5sp^2	d^4sp^3			
MH ₉	d^5sp^3				

Les orbitales atomiques (AO) métalliques dans divers groupes de symétrie sont regroupées dans le tableau III.2. Toute géométrie dont les orbitales concordent complètement entre le métal et les ligands est appelée “symétrie autorisée” (SA) et dépend de la stœchiométrie du métal et du nombre d'électrons d tout particulièrement.

Tableau III.2: Combinaisons de symétrie des orbitales métalliques nd , $(n + 1)s$ et $(n + 1)p$ dans divers Groupes[1].

	Γ_{Md}	Γ_{Ms}	Γ_{Mp}
O_h	$e_g + t_{2g}$	a_{1g}	t_{1u}
T_d	$e + t_2$	a_1	t_2
D_{6h}	$a_{1g} + e_{1g} + e_{2g}$	a_{1g}	$a_{2u} + e_{1u}$
D_{5h}	$a_1' + e_2' + e_1''$	a_1'	$a_2'' + e_1'$
D_{4h}	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	a_{1g}	$a_{2u} + e_u$
D_{3h}	$a_1' + e' + e''$	a_1'	$a_2'' + e'$
D_{2h}	$2a_g + b_{1g} + b_{2g} + b_{3g}$	a_g	$b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$
D_{4d}	$a_1 + e_2 + e_3$	a_1	$b_2 + e_1$
D_{3d}	$a_{1g} + 2e_g$	a_{1g}	$a_{2u} + e_u$
D_{2d}	$a_1 + b_1 + b_2 + e$	a_1	$b_2 + e$
C_{6v}	$a_1 + e_1 + e_2$	a_1	$a_1 + e_1$
C_{5v}	$a_1 + e_1 + e_2$	a_1	$a_1 + e_1$
C_{4v}	$a_1 + b_1 + b_2 + e$	a_1	$a_1 + e$
C_{3v}	$a_1 + 2e$	a_1	$a_1 + e$
C_{2v}	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$	a_1	$a_1 + b_1 + b_2$

Dans le tableau III.3. et III.4. suivants on reporte les représentations irréductibles des hydrures (H_n) pour chaque complexe. Les lettre Y et N (Y= YES ; N= NO) désignent respectivement la symétrie possible et impossible selon la couche d de valence métallique.

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes MLn : Approche DFT

Tableau III. 3: Décompositions de Symétrie des systèmes MH₄.[1]

symm	Γ _H	d ⁰ (sd ³)	d ² (sd ³)	d ⁴ (sd ³)	d ⁶ (spd ²)	d ⁸ (sp ² d)
<i>T_d</i>	a ₁ + t ₂	Y	N	Y	N	N
<i>D_{4h}</i>	a _{1g} + b _{1g} + e _u	N	N	N	N	Y
<i>D_{2h}</i>	2a _g + b _{2u} + b _{3u}	N	N	N	N	Y
<i>D_{2d}</i>	a ₁ + b ₂ + e	Y	Y	Y	Y	Y
<i>C_{4v}</i>	a ₁ + b ₁ + e	Y	Y	Y	N	Y
<i>C_{3v}</i>	2a ₁ + e	Y	N	Y	Y	Y
<i>C_{2v}</i>	2a ₁ + b ₁ + b ₂	Y	Y	Y	Y	Y
<i>C_{2v}'</i>	2a ₁ + b ₁ + b ₂	Y	Y	Y	Y	Y
<i>C_{2v}''</i>	3a ₁ + b ₁	Y	Y	Y	Y	Y

En appliquant ce raisonnement à d'autres systèmes MH_n, on arrive aux résultats généraux Méthode d'Analyse de Symétrie Classée Orbitale ment répertoriés dans le tableau 4:

Tableau III.4: Ensembles de Géométries possibles pour MH_n[1]

MH ₃	d ⁰	<i>D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ²	<i>D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ⁴	<i>D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ⁶	<i>D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ⁸	<i>C_{2v}, C_{2v}'</i>
MH ₄	d ⁰	<i>T_d, D_{2d}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ²	<i>D_{2d}, C_{4v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ⁴	<i>T_d, D_{2d}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ⁶	<i>D_{2d}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ⁸	<i>D_{4h}, D_{2h}, D_{2d}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
MH ₅	d ⁰	<i>C_{5v}, C_{4v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ²	<i>C_{5v}, C_{4v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
	d ⁴	<i>D_{3h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ⁶	<i>D_{5h}, C_{5v}, C_{4v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
	d ⁸	<i>D_{3h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2v}'</i>
MH ₆	d ⁰	<i>C_{5v}, C_{3v}, C_{3v}'</i>
	d ²	<i>D_{3h}, D_{2d}, C_{5v}, C_{4v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
	d ⁴	<i>C_{5v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
	d ⁶	<i>O_h, D_{4h}, D_{3h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{2d}, C_{5v}, C_{4v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
	d ⁸	<i>C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}''</i>
MH ₇	d ⁰	<i>C_{5v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}, C_{2v}'''</i>
	d ²	<i>C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
	d ⁴	<i>D_{5h}, C_{5v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
MH ₈	d ⁰	<i>D_{2d}, C_{4v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
	d ²	<i>D_{4d}, D_{2d}, D_{2d}', C_{4v}, C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2v}'''</i>
MH ₉	d ⁰	<i>D_{3h}, D_{3h}', C_{4v}, C_{3v}, C_{3v}', C_{2v}'</i>

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

II. Les descripteurs quantiques orbitaire

1) Le moment dipolaire :

Le symbole μ , mesuré en Debye (d), mesure la polarité nette moléculaire, décrit la séparation des charges dans une molécule où la densité électronique est ils sont partagés également entre les atomes. La présence d'un moment dipolaire dans la molécule a son origine est dans la différence d'électronégativité entre les atomes. La densité électronique est plus haute au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Cela conduit à une asymétrie dans distribution des électrons de liaison. Ainsi, plus le moment dipolaire de la molécule est élevé, plus l'asymétrie de la molécule est importante [3]

2) Energie totale (ET) :

Pour une molécule isolée à l'état fondamental, l'énergie totale calculée, notée E_T , mesurée en eV, peut être utilisée comme descripteur moléculaire quantique. Cette énergie approximative a été calculée pour une conformation optimisée de la géométrie la plus stable dont la structure d'énergie est minimale. [4].

3) Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :

La réactivité chimique est fonction d'interactions entre les orbitales moléculaires frontières d'un ligand avec le centre métallique qui va génère le complexe de coordination. L'énergie HOMO, symbolisée par E_{HOMO} . La HOMO est l'orbitale qui pourrait agir en tant que donneur d'électrons, la capacité de don d'électrons augmentant avec l'augmentation du nombre d'électrons et de l'énergie E_{HOMO} . Inversement, la LUMO est l'orbitale pouvant accepter des électrons ; l'énergie E_{LUMO} indique la plus grande capacité d'une molécule à accepter les électrons.[4]

4) L'écart énergétique (ΔE) :

La différence entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO notée ΔE est un autre paramètre important dans l'étude des structures moléculaires. En effet, c'est le meilleur indicateur de la stabilité et la réactivité d'un système chimique.

L'écart énergétique est calculé par la formule : $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

5) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) :

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié directement à la densité électronique. C'est un descripteur très utile dans la détection des sites pour des réactions d'attaque électrophile et nucléophile [5].

Les cartes de potentiel électrostatique (MEP), qu'on peut obtenir avec les logiciels de calculs quantiques, fournissent des informations suffisantes sur la distribution des électrons dans les édifices moléculaires. Les cartes MEP peuvent être analysées facilement grâce aux zones de différentes couleurs. Le rouge correspond aux zones négatives associées à la réactivité électrophile et en bleu les zones positives correspondant à la réactivité nucléophile. [6].

Le potentiel électrostatique augmente selon l'échelle de couleurs suivante :

rouge> orange>jaune> vert> bleu selon la nature du site tel que :

Région rouge : le site est riche en électrons.

Région bleu : le site est déficient en électrons

Région jaune : le site est pauvre en électrons

Région vert : neutre

III. Etude DFT de l'effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes :

1. Etude DFT des polyhydrures métallique [MH_n]^q (n=3,4) et (q= -1,+1)

a. Cas des complexes [MH₃] :

Nous avons entrepris des calculs d'optimisation de la géométrie dans différents groupes de symétrie possibles pour chaque structure afin de comprendre le mode de liaison et la contribution des orbitales frontières dans la stabilité d'un arrangement par rapport à un autre.

Pour ce faire nous avons utilisé le logiciel GAUSSIAN 09 [7]. Les calculs sont effectués selon la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP (Becke-3-paramètres-LeeYang-Parr) et la base LANL2DZ. Les principaux paramètres analysés sont l'énergie, l'écart énergétique ou gap (ΔE), les énergies des orbitales frontières E_{HOMO} (HOMO : orbite moléculaire occupée la plus élevée) et E_{LUMO} (LUMO : orbite moléculaire inoccupée la plus basse) ainsi que la distribution charge et le moment dipolaire (μ). On reporte également les paramètres structuraux à savoir la distance (d) entre le métal et le ligand et les angles de liaisons qu'on notera (A) [8]

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Notons que le nombre d'électrons métalliques dans les complexes [MH₃]⁺ et [MH₃]⁻ change avec le métal. Les optimisations de géométrie sont faites dans les groupes ponctuels de symétrie D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}', C_{2v} qui ont été déterminés expérimentalement comme étant les géométries les plus probables pour ce type de complexes comme indiqué dans la figure suivante.

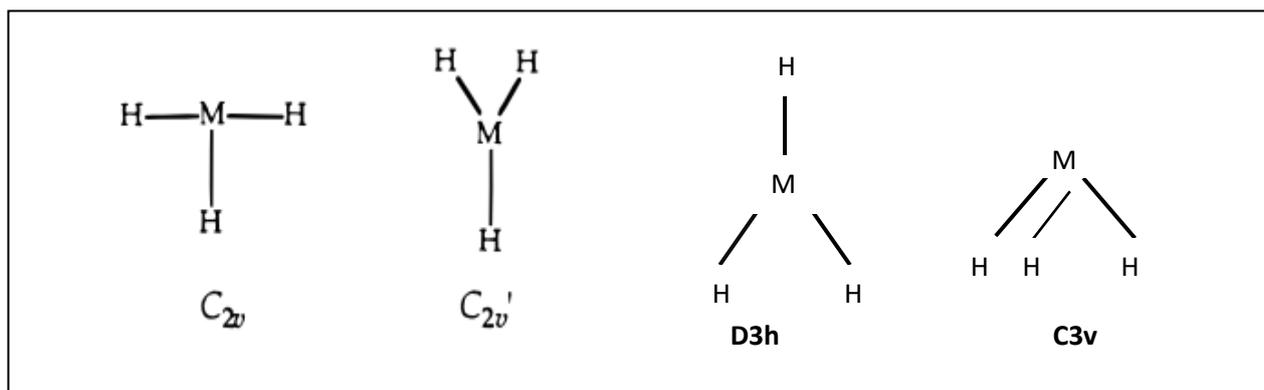


Figure.III.1 : la formule de groupe de symétrie des complexes [ML₃]

Les principaux résultats des optimisations réalisées sont reportés dans le tableau 5.

Nous avons constaté que, pour un même complexe [MH₃]⁻ dans différents groupes de symétrie à savoir D_{3h}, C_{3v}, C_{2v} et C_{2v}', les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, le polyhydrure de Molybdaenun qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{3h} avec un écart énergétique significatif de 10,094 eV. nous trouvons l'angle égal à 120 et la distance d=1,6657Å°

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Tableau III.5 : Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes [MH₃]⁺

[MH ₃] ⁺	Groupe	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[H2-M]A°	A[H2-M-H3]°	μ (D)
[ZrH ₄] ⁺	d3h	-1305,137	-14,451	-10,192	4,259	1,781	120,000	0,000
	C3V	-1305,468	-14,771	-9,943	4,828	1,784	102,586	3,584
	C2V'	-1305,137	-14,451	-10,192	4,259	1,781	120,002	0,000
	C2V	-1302,664	-12,266	-11,228	1,038	1,750	90,000	1,414
[MoH ₃] ⁺	D3h	-1852,256	-16,855	-6,761	10,094	1,657	120,000	0,000
	C3V	-1853,078	-17,618	-6,404	11,214	1,639	85,262	3,455
	C2V'	-1872,436	-13,346	-11,763	1,583	1,662	118,903	0,160
	C2V	-	-	-	-	-	-	-
[RuH ₃] ⁺	d3h	-2591,136	-15,003	-11,662	3,341	1,558	120,000	0,000
	C3V	-2591,188	-15,149	-11,958	3,191	1,554	116,717	0,335
	C2V'	-2591,136	-15,003	-11,662	3,341	1,558	120,008	0,0003
	C2V	-2587,469	-14,837	-13,358	1,479	1,540	90,000	0,273
[OsH ₃] ⁺	D3h	-2513,331	-14,813	-12,214	2,600	1,600	120,000	0,000
	C3V	-2513,365	-15,034	-12,887	2,147	1,560	109,471	0,838
	C2V'	-2513,331	-14,813	-12,214	2,600	1,600	120,008	0,000
	C2V	-2509,621	-14,849	-13,432	1,417	1,600	90,000	0,422
[PtH ₃] ⁺	d3h	-3279,187	-14,797	-11,685	3,112	1,560	120,000	0,0000
	C3V	-3280,59	-15,678	-10,887	4,791	1,590	109,471	0,471
	C2V'	-3279,187	-14,797	-11,686	3,111	1,560	120,008	0,001
	C2V	-	-	-	-	-	-	-
[PdH ₃] ⁺	d3h	-3484,435	-14,910	-11,884	3,026	1,558	120,000	0,000
	C3V	-3485,808	-15,759	-11,163	4,596	1,580	109,471	0,498
	C2V'	-3484,425	-14,880	-11,922	2,958	1,580	119,994	0,001
	C2V	-	-	-	-	-	-	-

Nous avons constaté que, pour un même complexe dans différents groupes de symétrie à savoir D_{3h}, C_{3v}, C_{2v} et C_{2v'}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

On cite à titre d'exemple, le polyhydruure de Zirconium qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{3h} avec un écart énergétique significatif de 5,479 eV. nous trouvons l'angle égal à 120 et la distance d=1,781Å

Tableau III.6 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [MH₃]⁻

[MH ₃] ⁻	Group. Sym	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[H-M]Å°	A[H-M-H]°
[ZrH ₃] ⁻	d3h	-1297,582	-0,880	4,599	5,479	1,997	120,000
	C3V	-1311,89	1,029	1,778	0,749	1,750	89,999
	C2V'	-1312,206	1,795	3,230	1,435	1,750	120,007
	C2V	-1312,400	0,773	2,574	1,801	1,750	90,000
[MoH ₃] ⁻	D3h	-1881,366	1,553	3,124	1,571	1,590	120,000
	C3V	-1881,342	1,728	2,971	1,243	1,590	109,471
	C2V'	-1881,914	1,258	2,835	1,577	1,775	119,936
	C2V	-1880,574	0,409	2,328	1,919	1,590	90,000
[RuH ₃] ⁻	d3h	-2600,437	2,092	2,928	0,836	1,622	120,000
	C3V	-2601,782	1,474	3,589	2,115	1,626	100,024
	C2V'	-2600,437	2,092	2,928	0,836	1,621	120,008
	C2V	-2599,214	-0,194	1,325	1,519	1,540	90,000
[OsH ₃] ⁻	D3h	-2522,665	2,630	3,274	0,644	1,560	120,000
	C3V	-2523,902	1,737	3,607	1,870	1,560	109,471
	C2V'	-2522,664	2,630	3,274	0,644	1,560	120,008
	C2V	-2521,907	0,567	1,757	1,190	1,561	90,000
[PtH ₃] ⁻	d3h	-3279,163	-14,756	-11,750	3,006	1,590	120,000
	C3V	-3289,896	0,903	1,684	0,781	1,590	109,471
	C2V'	-3289,673	0,600	1,493	0,893	1,560	120,008
	C2V	-3291,576	-0,308	2,840	3,148	1,560	180,000
[PdH ₃] ⁻	d3h	-3495,227	0,495	1,391	0,896	1,580	120,000
	C3V	-3496,356	0,857	1,593	0,736	1,580	109,471
	C2V'	-3496,391	0,109	2,239	2,130	1,580	108,000
	C2V	-5048,399	-0,386	2,935	3,321	1,522	87,380

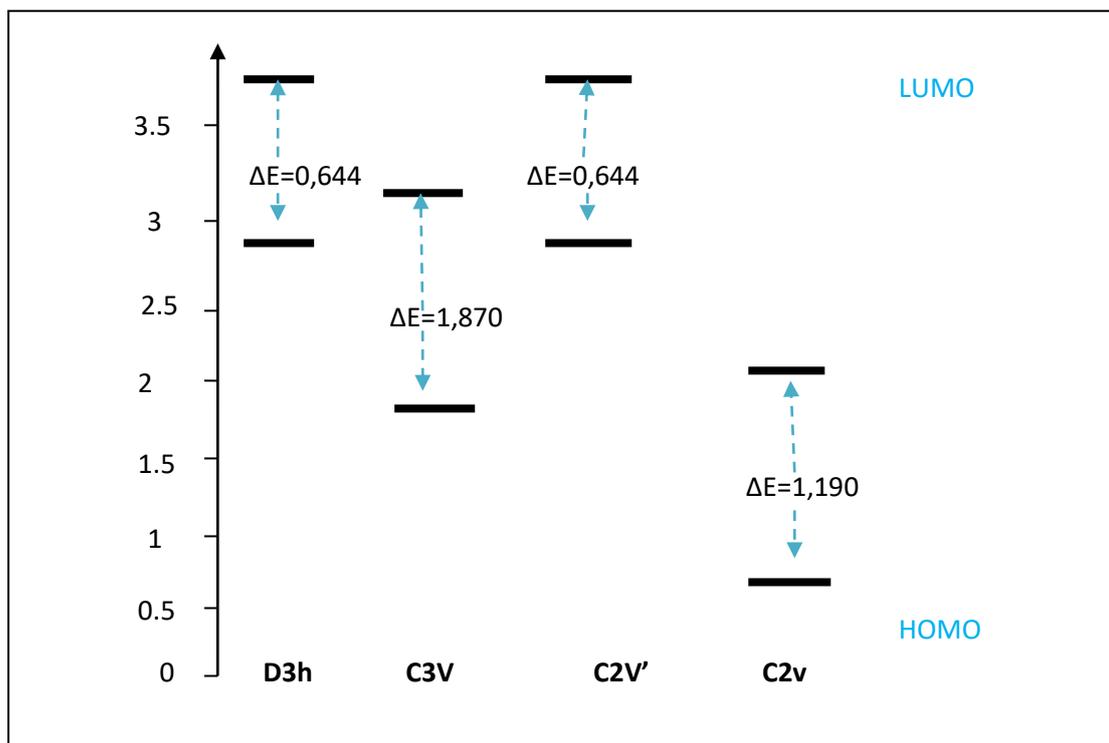


Figure III.2:Diagramme énergétique du complexe $[\text{OsH}_3]^-$

L'exploitation de nos résultats a montré que la valeur de l'écart HOMO-LUMO avec la groupe symétrie D3H correspond à la plus petite valeur du gap (0.644eV). Les autres groupes conduisent à des énergies très riches avec des valeurs de gap significatives variant de 1.190 ev à 1,780 eV. Les groupes symétriques C3V, C2v donne une énergie d'HOMO supérieure à celle obtenue avec la C3v. La tendance de l'énergie HOMO est C2v (0,567 eV) < C3v (1,737eV) < D3h (2,630eV).

Dans le tableau suivant on présente les structures orbitales HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaires dans complexes $[\text{OsH}_3]^-$

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Tableau II.7 : Structures HOMO, LUMO et MEP du complexe [OsH₃]⁻

[OsH ₃] ⁻	Structure Optimisée	HOMO	LUMO	MEP
D _{3h}				
C _{3v}				
C _{2v} '				
C _{2v}				

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes MLn : Approche DFT

b. Cas des complexes [MH₄] :

Le nombre d'électrons métalliques des divers complexes [MH₄]⁺ et [MH₄]⁻ change avec le changement du métal, afin d'analyser, La structure électronique et la méthode de fixation dans ces composés, nous avons fait des calculs DFT moléculaire utilisant un logiciel gaussien pour des performances optimales de la géométrie Complexe [MH₄]⁺ et [MH₄]⁻ la transition du groupe de symétrie D_{4h} à C_{2v} dans la première étape, nous avons effectué des

Calculs sur le composé dans la composition dans un état double. Des optimisations de groupes analogiques ont été implémentées dans T_d, D_{4h}, D_{2h}, C_{2v} symétries basées sur la structure du modèle

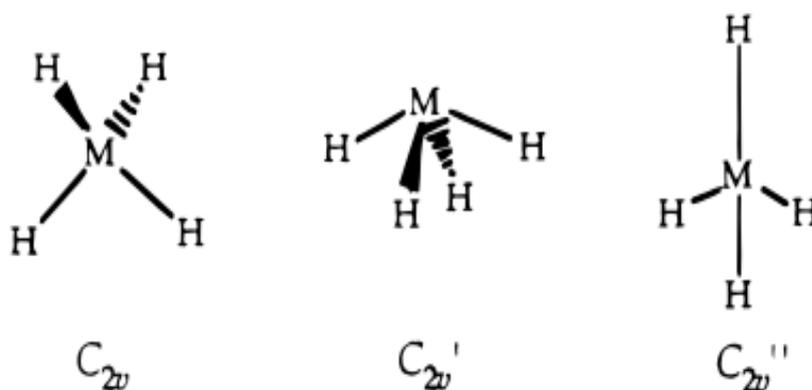


Figure.III.3 : les formules de groupe de symétrie des complexes [MH₄]

Nous avons constaté que ,pour un même complexe[MH₄]⁺ dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{3h}, D_{2h} et C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, le polyhydrure de Rodium qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie T_d avec un écart énergétique significatif de 6,131 eV. nous trouvons l'angle égal à 109,471 et la distance d=1,550A°

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Tableau III.8: Les paramètres orbitaux calculés pour les complexes [MH₄]⁺

[MH ₄] ⁺	Groupe	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[H-M]A°	A[H-M-H]
[NbH ₄] ⁺	Td	-1585,029	-16,346	-11,140	5,224	1,640	109,471
	D4h	-	-	-	-	-	-
	D2h	-	-	-	-	-	-
	C2V	-1581,480	-13,514	-12,086	1,428	1,640	90,000
[TcH ₄] ⁺	Td	-2229,556	-14,613	-13,237	1,376	1,530	109,471
	D4h	-	-	-	-	-	-
	D2h	-	-	-	-	-	-
	C2V	-2226,155	-14,193	-12,986	1,207	1,530	90,000
[RhH ₄] ⁺	Td	-3033,429	-16,405	-10,274	6,131	1,550	109,471
	D4h	-	-	-	-	-	-
	D2h	-	-	-	-	-	-
	C2V	-3029,566	-15,075	-14,203	1,240	1,550	90,000
[OsH ₄] ⁺	Td	-2530,633	-15,170	-9,876	5,294	1,560	109,471
	D4h	-2525,335	-16,069	-12,393	3,676	1,560	90,000
	D2h	-2525,332	-16,069	-12,393	3,676	1,560	90,000
	C2V	-2527,983	-15,510	-12,264	3,246	1,560	90,000
[PtH ₄] ⁺	Td	-3294,476	-12,938	-11,391	1,547	1,590	109,471
	D4h	-3261,788	-16,670	-12,280	4,390	1,590	90,000
	D2h	-3261,787	-16,670	-12,281	4,389	1,590	90,000
	C2V	-3295,038	-16,200	-11,226	4,974	1,590	90,000
[AuH ₄] ⁺	Td	-3734,200	-13,587	-12,347	1,240	1,640	109,471
	D4h	-	-	-	-	-	-
	D2h	-	-	-	-	-	-
	C2V	-3736,196	-14,233	-12,086	0,740	1,640	90,000

Nous avons constaté que ,pour un même complexe[MH₄]⁺ dans différents groupes de symétrie à savoir Td, D3h, D2h et C2v, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

On cite à titre d'exemple, le polyhydrure de Platinum qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{4h} et D_{2h} avec un écart énergétique significatif de 9,119 eV. nous trouvons l'angle égal à 90° et la distance d=1,590Å

Tableau III.9 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [MH₄]

[MH ₄] ⁻	Group	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[H-M]Å°	A[H-M-H]°
[NbH ₄] ⁻	Td	-1593,418	2,381	3,538	1,157	1,640	109,471
	D _{4h}	-1591,117	-0,505	0,983	1,488	1,640	90,000
	D _{2h}	-1591,121	-0,505	0,983	1,488	1,640	90,000
	C _{2v}	-1591,439	1,690	2,066	0,376	1,640	90,000
[TcH ₄] ⁻	Td	-2241,046	1,409	3,651	2,241	1,530	109,471
	D _{4h}	-2236,094	-1,420	-0,295	1,125	1,530	90,000
	D _{2h}	-2236,093	-1,420	-0,295	1,125	1,530	90,000
	C _{2v}	-2238,275	0,500	1,666	1,166	1,530	90,000
[RhH ₄] ⁻	Td	-3042,199	0,884	2,063	1,179	1,550	109,471
	D _{4h}	-3041,189	-0,971	-0,110	0,861	1,550	90,000
	D _{2h}	-3041,190	-0,971	-0,110	0,861	1,550	90,000
	C _{2v}	-3043,635	-0,388	2,390	2,390	1,550	90,000
[OsH ₄] ⁻	Td	-2540,540	1,563	2,791	1,228	1,560	109,471
	D _{4h}	-2537,028	-0,979	-0,400	0,559	1,560	90,000
	D _{2h}	-2537,026	-0,978	-0,400	0,558	1,560	90,000
	C _{2v}	-2540,172	-0,364	2,802	3,166	1,560	90,000
[PtH ₄] ⁻	Td	-3304,921	0,099	1,310	1,310	1,590	109,471
	D _{4h}	-3277,287	-3,567	5,552	9,119	1,590	90,000
	D _{2h}	-3277,286	-3,567	5,552	9,119	1,590	90,000
	C _{2v}	-3307,272	-0,026	3,066	3,092	1,590	90,000
[AuH ₄] ⁻	Td	-3746,740	-0,603	0,559	1,162	1,640	109,471
	D _{4h}	-3751,094	-1,909	-3,671	5,580	1,640	90,000
	D _{2h}	-3751,094	-1,909	-3,671	5,580	1,640	90,000
	C _{2v}	-3749,647	-0,441	2,696	3,137	1,640	90,000

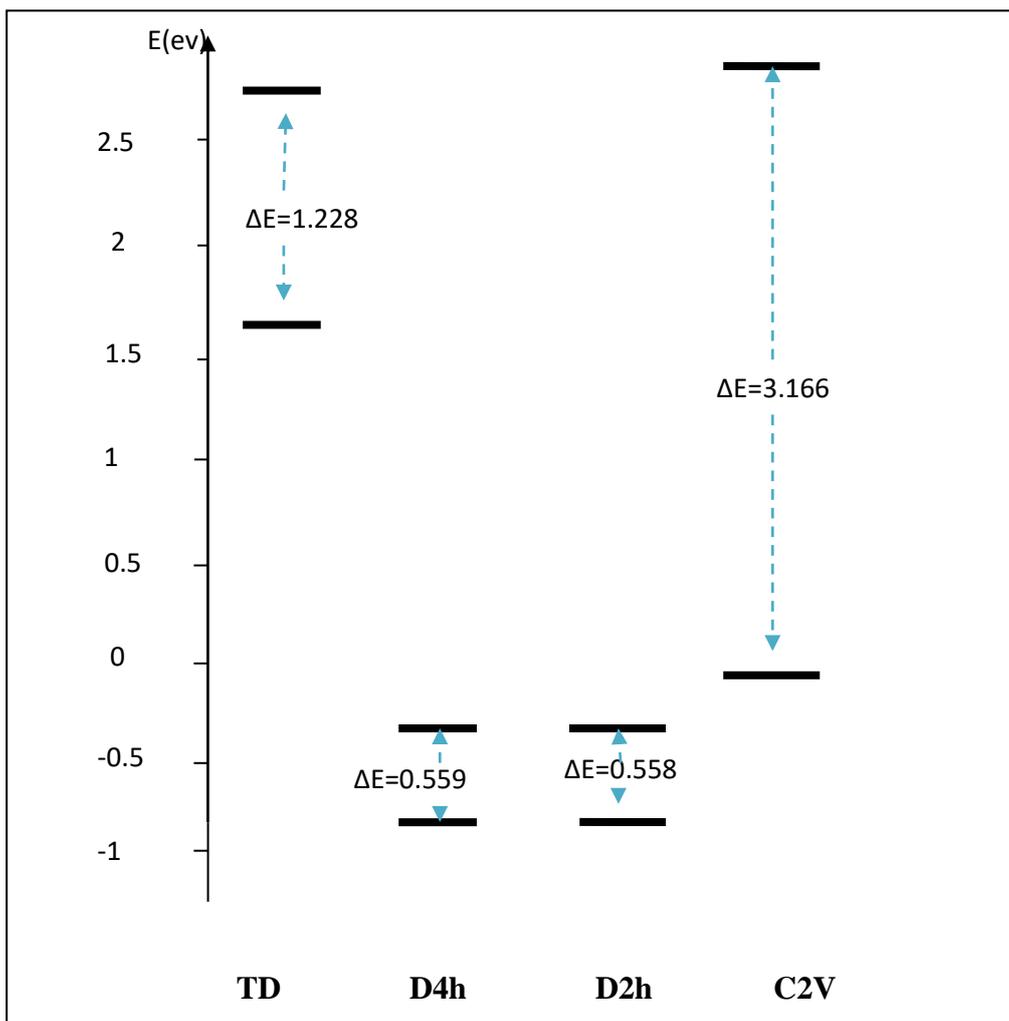


Figure III.4 : Diagramme énergétique du complexe $[\text{OsH}_4]^-$

L'exploitation de nos résultats a montré que la valeur de l'écart HOMO-LUMO avec la groupe symétrie D2H correspond à la plus petite valeur du gap (0.558eV). Les autres groupes conduisent à des énergies très riches avec des valeurs de gap significatives variant de 0,559 ev à 3,166 eV. Les groupes symétriques D2h, C2v donne une énergie d'HOMO supérieure à celle obtenue avec la C2v. La tendance de l'énergie HOMO est Td (1,563 eV) < D4H (-0,979eV) < D2H (-0,978eV) < C2v (-0,364 eV) . , l'énergie de la LUMO calculée avec sont très proches et inférieurs à celles calculées avec les d'énergie HOMO

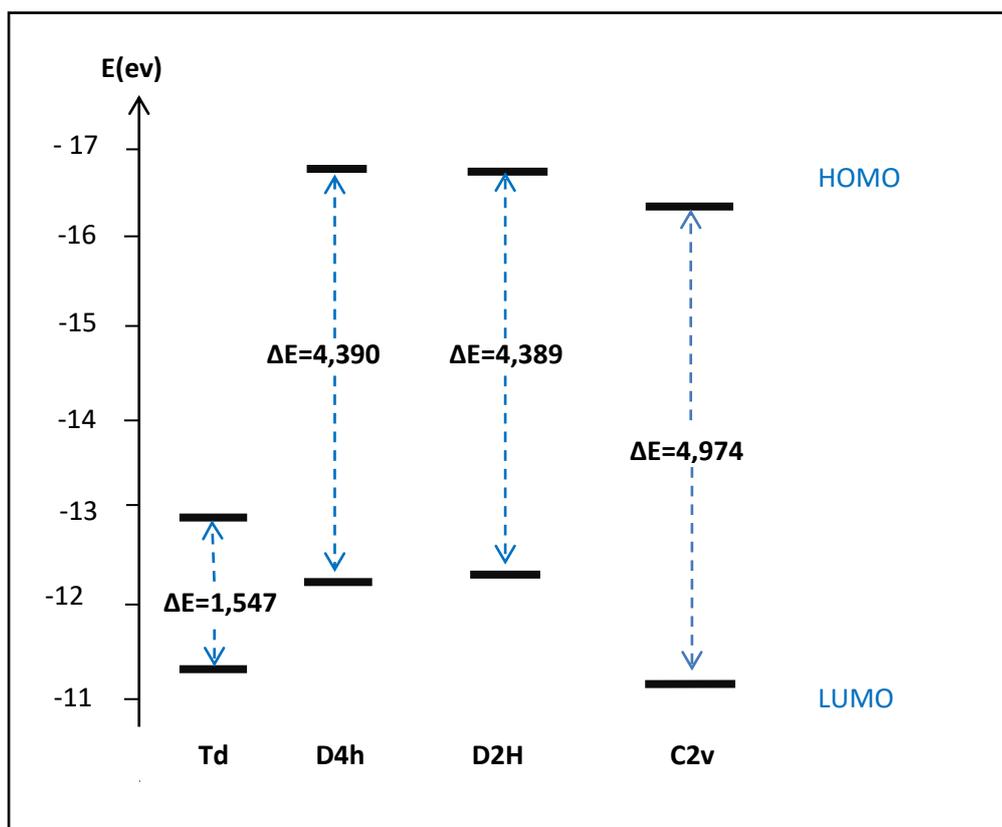


Figure III.5 : La Diagramme énergétique du complexe [PtH₄]⁺

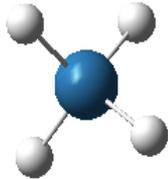
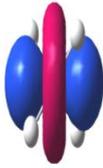
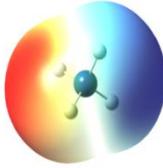
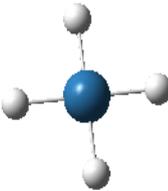
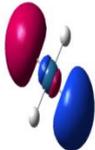
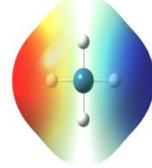
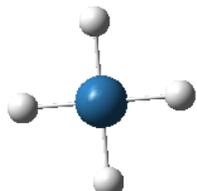
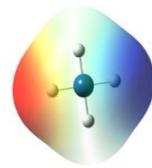
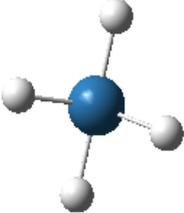
Dans les groupes de symétrie à savoir Td, D4h, D2h et C2v, les valeurs de l'énergie totale sont proches mais varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique.

Les polyhydrures de Pt présentent des gaps significatifs dans Td, D4h, D2h dont le plus grand correspond à la symétrie C2v.

La symétrie Td présente les valeurs les plus faibles et c'est la géométrie la moins attendue expérimentalement

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Tableau III.10 : Structures HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire
MEP des complexes [OsH₄]⁻ de calcul DFT B3LYP/LANL2DZ.

[OsH ₄] ⁻	Structure Optimisée	HOMO	LUMO	MEP
Td				
D4h				
D2h				
C2v				

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

2. Etude DFT de complexes dans les Halogénures de métaux de transition [MX₄]ⁿ (n=+1,-1) [M= Mo, W] :

a. Cas des complexes [MoX₄]ⁿ

Nous avons constaté que, pour un même complexe [MoX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{4h}, C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, l'Halogénures de Molybdaenun qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{4h} de complexes MoCl₄ avec un écart énergétique significatif de 2,215 eV. nous trouvons l'angle égal à 90° et la distance d=2,290Å

Tableau III.11 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [MoX₄]

MoX ₄	G.S	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-Mo]Å°	A[X-Mo-X]°
MoF ₄	Td	-12708,707	-6,589	-5,427	1,162	1,870	109,471
MoCl ₄	D2d	-3467,405	-6,962	-5,776	1,186	2,304	121,316
MoBr ₄	C2V	-3078,588	-6,861	-5,552	1,309	2,430	90,000
MoI ₄	Td	-3272,233	-5,961	-5,007	0,954	2,620	109,471

Nous avons constaté que ,pour un même complexe [MoX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{2d}, C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, l'Halogénures de Molybdaenun qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie T_d de complexes [MoI₄]⁺ avec un écart énergétique significatif de 2,607 eV. nous trouvons l'angle égal à 109,471° et la distance d=2,620Å

Tableau III.12 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [MoX₄]⁺

[MoX ₄] ⁺	G.S	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-Mo]Å°	A[X-Mo-X]°
[MoF ₄] ⁺	Td	-12699,138	-19,325	-13,435	5,890	1,870	109,471
[MoCl ₄] ⁺	D2d	-3458,616	-15,253	-11,353	3,900	2,242	113,355
[MoBr ₄] ⁺	C2V	-3263,681	-13,104	-10,637	2,467	2,430	90,000
[MoI ₄] ⁺	Td	-3072,165	-12,055	-9,448	2,607	2,620	109,471

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Nous avons constaté que, pour un même complexes [MoX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir Td, D2d, C2v, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, l' Halogénures de molybdenum qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie Td de complexes[MoCl₄]⁻ avec un écart énergétique significatif de 2,257 eV. nous trouvons l'angle égal à 109,471° et la distance d=1,870Å°

Tableau III.13 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes[MoX₄]⁻

[MoX ₄] ⁻	Groupe	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-Mo]Å°	A[X-Mo-X]°
[MoF ₄] ⁻	Td	-12711,180	1,997	4,254	2,257	1,870	109,471
[MoCl ₄] ⁻	D2d	-3471,481	-1,324	0,856	2,324	2,401	120,832
[MoBr ₄] ⁻	C2V	-3276,108	-1,467	-0,586	0,881	2,430	90,000
[MoI ₄] ⁻	Td	-3083,213	-1,174	0,629	1,803	2,620	109,471

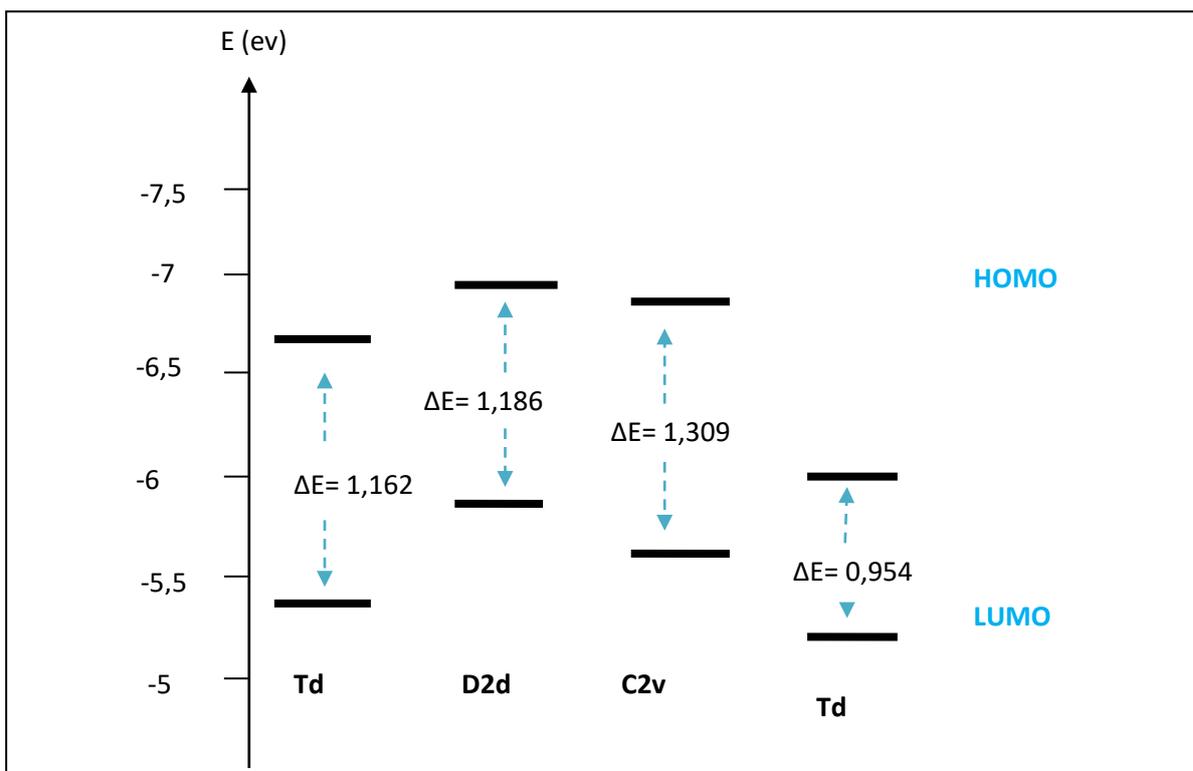


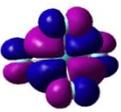
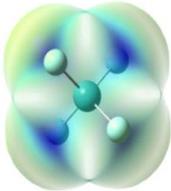
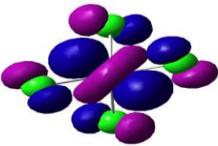
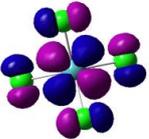
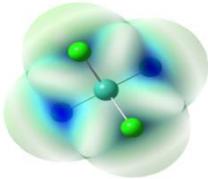
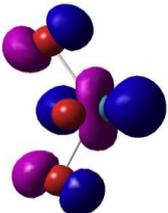
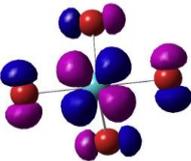
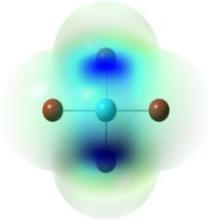
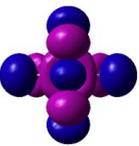
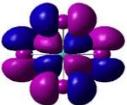
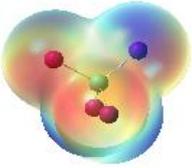
Figure III.6 : Diagramme énergétique du complexe MoX₄

la valeur de l'écart HOMO-LUMO avec la groupe symétrie TD correspond à la plus petite valeur du gap (0. 954eV). Les autres groupes conduisent à des énergies très riches avec

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

des valeurs de gap significatives variant de 1,575 à 2,215 eV. Le groupe symétrique D_{2d}, C_{2v} donne une énergie d'HOMO supérieure à celle obtenue avec la TD. La tendance de l'énergie HOMO est D_{2d} (MoCl₄) (-6,962 eV) < C_{2v} (-6,861 eV) < Td(MoF₄) (-6,589 eV) < Td(MoI₄) (-5,961 eV) . . l'énergie de la LUMO calculée avec sont très proches et inférieurs à celles calculées avec les d'énergie HOMO

Tableau III.14 : présente la structure orbitales HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire dans complexes MoX₄.

MoX ₄	HOMO	LUMO	MEP
MoF ₄			
MoCl ₄			
MoBr ₄			
MoI ₄			

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

b. Cas des complexes [WX₄]ⁿ

Nous avons constaté que , pour un même complexe [WX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{4h}, C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, l'Halogénures de tungstène qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{4h} de complexes WCl₄ avec un écart énergétique significatif de 2,215 eV. nous trouvons l'angle égal à 90° et la distance d=2,290Å

Tableau III.15 : Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [WX₄]

WX ₄	G.S	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-W]Å°	A[X-W-X]°	μ(D)
WF ₄	Td	-12716,47	-5,645	-4,505	1,140	1,880	109,471	0,000
WCl ₄	D4h	-3474,716	-7,742	-5,527	2,215	2,290	90,000	0,000
WBr ₄	C2V	-3280,000	-6,417	-5,108	1,309	2,440	90,000	0,900
WI ₄	D4h	-3085,932	-6,578	-5,003	1,575	2,630	90,000	0,000

Nous avons constaté que ,pour un même complexe [WX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{4h}, C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, le Halogénures de tungstène qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie D_{4h} de complexes [WCl₄]⁻ avec un écart énergétique significatif de 2,906 eV. nous trouvons l'angle égal à 90° et la distance d=2,290Å

Tableau III.16: Les paramètres orbitélares calculés pour les complexes [WX₄]⁺

[MX ₄] ⁺	GROUPE	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-W]Å°	A[X-W-X]°	μ(D)
[WF ₄] ⁺	Td	-12707,795	-15,002	-12,980	2,022	1,880	109,471	0,000
[WCl ₄] ⁺	D4h	-3465,047	-14,630	-11,724	2,906	2,290	90,000	0,000
[WBr ₄] ⁺	C2v	-3271,814	-12,658	-10,533	2,125	2,440	90,000	1,150
[WI ₄] ⁺	Td	-3080,823	-10,871	-9,464	1,407	2,630	109,471	0,000

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Nous avons constaté que, pour un même complexe [WX₄] dans différents groupes de symétrie à savoir T_d, D_{4h}, C_{2v}, les valeurs de l'énergie totale sont très proches, par contre celles-ci varient considérablement d'un complexe à un autre selon la nature de l'atome métallique. D'autre part les paramètres structuraux et en particulier les distances métal-ligand varient de la même manière.

On cite à titre d'exemple, l'Halogénures de tungstène qui s'avère plus stable dans le groupe de symétrie T_d de complexes [WCl₄]⁻ avec un écart énergétique significatif de 2,030 eV. nous trouvons l'angle égal à 109,471° et la distance d=1,880 Å

Tableau III.17 : Les paramètres orbitaires calculés pour les complexes [WX₄]⁻

[MX ₄] ⁻	Groupe	E _T (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE(ev)	d[X-W]Å	A[X-W-X]°	μ(D)
[WF ₄] ⁻	T _d	-12718,01	2,477	4,507	2,030	1,880	109,471	0,000
[WCl ₄] ⁻	D _{4h}	-3477,879	-1,079	0,524	1,603	2,290	90,000	0,000
[WBr ₄] ⁻	C _{2v}	-3283,382	-1,270	-0,726	0,544	2,440	90,000	0,653
[WI ₄] ⁻	D _{4h}	-3089,186	-1,386	0,379	1,765	2,630	90,000	0,335

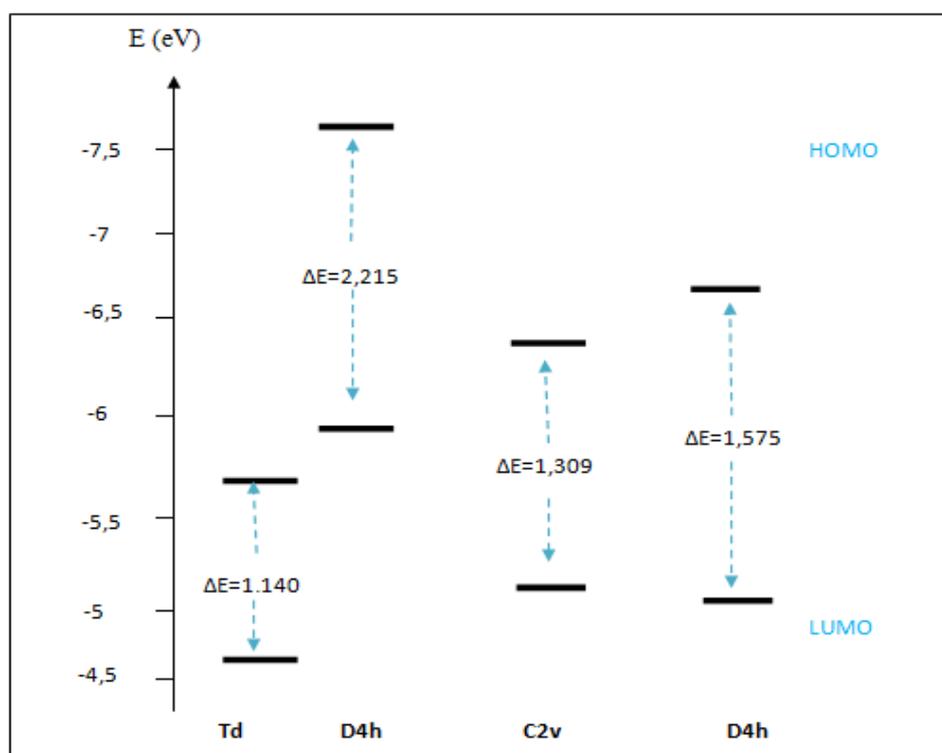


Figure III.7 : Diagramme énergétique du complexe WX₄

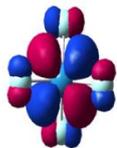
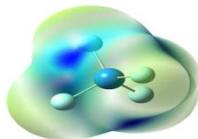
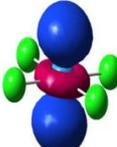
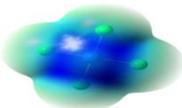
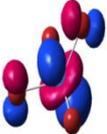
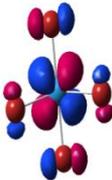
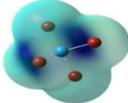
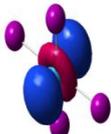
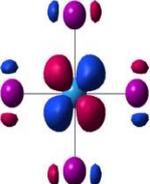
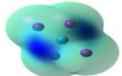
L'exploitation de nos résultats a montré que la valeur de l'écart HOMO-LUMO avec la groupe symétrie T_d correspond à la plus petite valeur du gap (1,140 eV). Les autres

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

groupes conduisent à des énergies très riches avec des valeurs de gap significatives variant de 1,575 eV à 2,215 eV. Les groupes symétriques D_{4h}, C_{2v} donne une énergie d'HOMO supérieure à celle obtenue avec la T_d. La tendance de l'énergie HOMO est D_{4h} (WCl₄) (-7,742 eV) < D_{4h} (Wl₄)(-6,578 eV) < C_{2v} (-6,21 eV) < T_d (-5,645 eV) . , l'énergie de la LUMO calculée avec sont très proches et inférieurs à celles calculées avec les d'énergie HOMO

Dans le tableau suivant on présente les structures orbitales HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire.

Tableau III.18 : la structure HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire dans complexes WX₄

WX ₄	HOMO	LUMO	MEP
WF ₄			
WCl ₄			
WBr ₄			
Wl ₄			

Chapitre III : Effet de la symétrie sur le mode de liaison dans les complexes ML_n : Approche DFT

Conclusion

L'analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans les clusters ML_n a été menée pour les métaux de transition. Les résultats des calculs orbitaux sont en total accord avec l'approche théorique vérifiant ainsi le compte. Les calculs théoriques basés sur la méthode DE (théorie de la fonctionnelle de la densité) effectués dans le cadre de ce travail nous ont permis d'avoir une meilleure description quantitative et meilleure compréhension des complexes de métaux de transition traités.

L'application de la méthode de DFT avec la fonctionnelle B3LYP à base LANL2DZ sur la série des complexes [ML_n]^q, qui a été optimisée dans des géométries en les groupe symétrie montre que Toutes les structures optimisées présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, et Partageant le même mode de coordination donnant lieu à des métaux les plus stable .

Références

- [1]. Craig A. Bayse et Michael B. Hall, Prediction of the Geometries of Simple Transition Metal Polyhydride Complexes by Symmetry Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1348-1358
- [2]. N.N. Greenwood et A. Ernschow, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, 1997, 819-824 p
- [3]. Chtita, Samir. Modélisation de molécules organiques hétérocycliques biologiquement actives par des méthodes QSAR/QSPR. Recherche de nouveaux médicaments. Diss. Université Moulay Ismaïl, Meknès, 2017.
- [4]. P.W. Atkins and J. de Paula, —*Atkins' Physical Chemistry*], 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2002
- [5]. Boukli-Hacene. FÉtude de l'interaction de quelques sels de métaux avec les sucres en solution aqueuse par modélisation moléculaire. Thèse Doctorant de l'université Tlemcen. 2016.
- [6]. Zhang, Z, Li, W, Zhang, W, Huang, X, Ruan, L, & Wu, L. Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies of methionine and valine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase change materials (PCMs) solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2018, 272, 528-538.
- [7]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,
- [8]. G. Gece, S. Bilgic, A theoretical study of some hydroxamic acids as corrosion inhibitors for carbon steel, *Corros. Sci.* 2010, 5, 3304-3308



Conclusion Générale

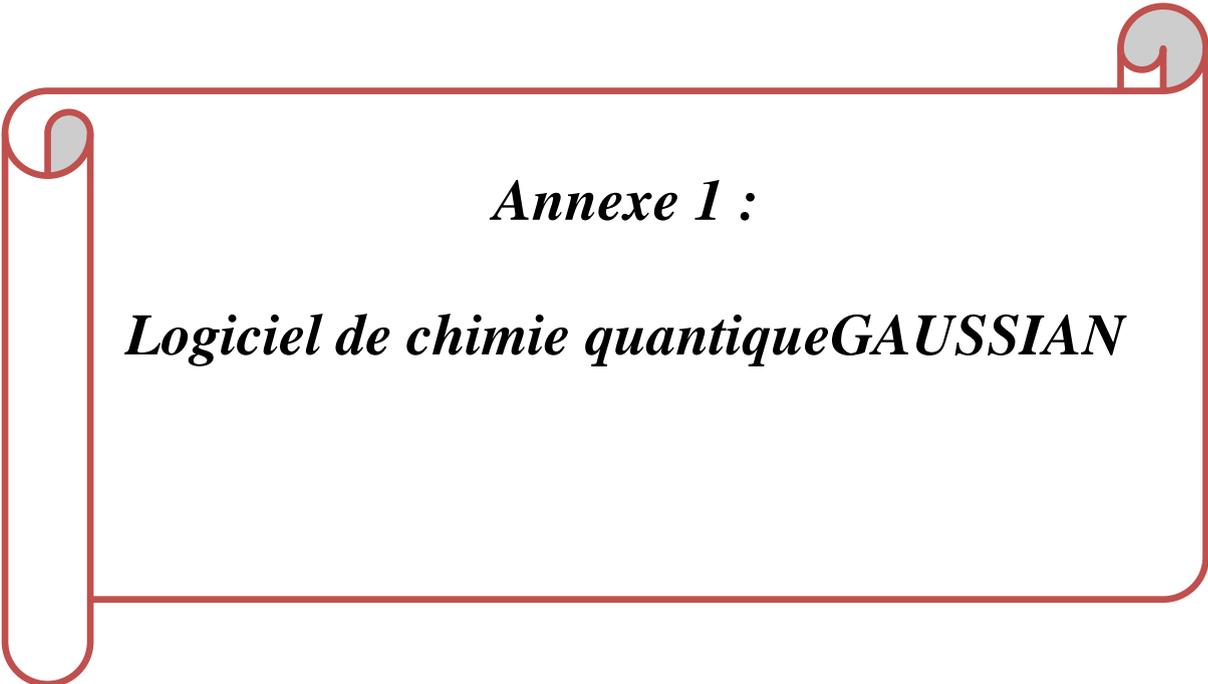
Conclusion Générale

La description théorique de la liaison métal-ligand est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes. En effet, le développement des méthodes combiné à celui de la puissance informatique a permis un essor appréciable des résultats théoriques sur de nombreux systèmes d'intérêt chimique qui n'ont pu, jadis, être modélisés. Cependant le questionnement concernant la nature de la liaison chimique et plus particulièrement celle formée par un métal de transition et un ligand est assez ancien.

Dans ce mémoire, des calculs théoriques basés sur la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont été entrepris pour permettre une bonne description et une meilleure compréhension de la structure électronique d'une série de complexes de métaux de transition. Les optimisations de la géométrie des complexes $[ML_n]$ étudiés ont été faites dans les groupes ponctuels de symétrie (GPS) les plus probables pour chaque famille de complexes à savoir les polyhydrures métallique $[MH_n]^q$ avec ($n=3,4$) et ($q=-1,+1$) et les halogénures de métaux de transition $[MX_4]^q$ avec ($X=F, Cl, Br, I$). sont réalisées pour les atomes métalliques ($M= Zr, Mo, Pd, Ru, Os, Pt, Nb, Tc, Rh, Au, W$).

Dans la série de calculs réalisés à l'aide du logiciel Gaussian09, nous avons choisis de faire les optimisations de géométries en fixant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ. Afin d'analyser l'impact de la symétrie sur la structure électronique, nous avons choisis parmi les résultats obtenus, un certain nombre de paramètres quantiques à savoir : l'énergie du système (E), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), l'écart énergétique (ΔE), le moment dipolaire (μ) et quelques paramètres structuraux : distances et angles de liaisons.

Les résultats obtenus ont permis d'identifier la géométrie du complexe et la symétrie la plus probable à travers la structure électronique sachant que toutes les structures optimisées présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO et partageant le même mode de coordination donnant lieu à des structures moléculaires stables bien que expérimentalement la réactivité importante des hydrures métalliques MH_n et des halogénures de métaux de transition MX_n révèle des arrangements structuraux de symétries différentes.



Annexe 1 :
Logiciel de chimie quantiqueGAUSSIAN

Annexe 1 :

Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Parmi les logiciels utilisés en chimie théorique on a choisis pour notre étude le logiciel Gaussian 09. Dans ce logiciel, comme dans tous les autres logiciels qui utilisent la méthode DFT, les orbitales d'un seul électron sont écrites comme combinaison linéaire des fonctions de bases. Les bases de fonction employées sont des fonctions exponentielles de type Gaussiennes centrées sur les atomes.

Le programme de modélisation moléculaire comprend généralement plusieurs modules, dont les plus importants sont :

- Construction, visualisation et manipulation de molécules.
- Calculs quantitatifs (énergie totale, moment dipolaire, énergies HOMO et LUMO, angles et distances)
- Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
- les Groupes de symétrie
- Étude des propriétés moléculaires [1]

I. Gaussian :

Gaussian est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et pour accélérer le calcul par rapport aux programmes utilisant des orbites de Slater. Gauss est un logiciel de modélisation moléculaire [2] et depuis lors, il a été constamment mis à jour [3,4]. Cela a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier. Les méthodes de départ sont comme Hartree Fock.

Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. [5] les principales versions gaussiennes vont de Gaussian 70 à Gaussian 09 et actuellement, la nouvelle version la plus avancée est Gaussian 16. [6].

I.1. Gaussien09 :

Dans ce mémoire nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 une des versions de la série gaussienne de programmes de structure électronique, très utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques autour du monde. Partant des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 permet de calculer les énergies, d'analyser les structures électroniques moléculaires, de calculer les fréquences vibrationnelles comme il permet d'étudier et de simuler les réactions dans divers environnements chimiques.

De plus, Gaussian vous permet de modéliser des paramètres plus complexes tels que:

Annexe 1 :Logiciel de chimie quantiqueGAUSSIAN

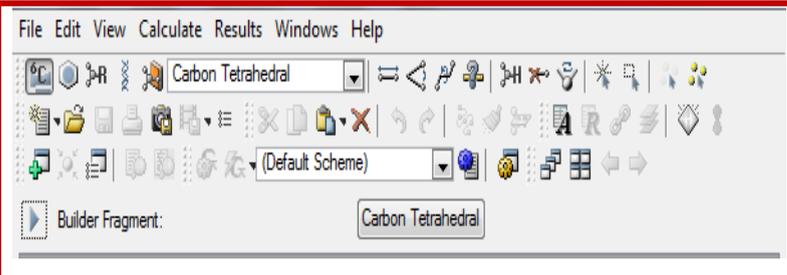
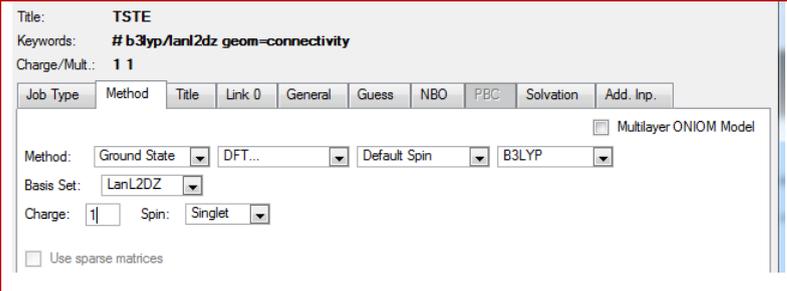
- Interaction et spectres des macromolécules (en particulier avec la méthode ONIUM)
- Propriétés magnétiques (déplacement chimique, constantes de couplage RMN,...)
- Rotation optique des molécules spirales.
- Spectres de vibration et connexions vibration / rotation.
- Spectres Raman

II. Gaussview 06 :

Gaussview 6 est la dernière itération d'une interface graphique utilisée avec Gaussian. Il aide à la création de fichiers d'entrée gaussiens, permet à l'utilisateur d'exécuter des calculs gaussiens à partir d'une interface graphique sans avoir besoin d'utiliser une instruction de ligne de commande et aide à l'interprétation de la sortie gaussienne (par exemple, vous pouvez l'utiliser pour tracer des propriétés, animer des vibrations, visualiser des spectres calculés, etc.).[6]



III. Présentation des étapes de calcul avec Gaussian :

<p>Dessiner la molécule</p>	
<p>Nous commençons les calculs Ensuite, nous choisissons le type de compte,Méthodes, règles, fonctions etSolvant</p>	

Annexe 1 : Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Les calculs

```
9      1      0      1.514542      0.484006      -1.590000
10     1      0      0.484006      -1.514542      -1.590000
11     1      0     -1.514542     -0.484006     -1.590000
12     1      0      0.000000      0.000000     -3.180000
13     1      0     -0.484006      1.514542     -1.590000

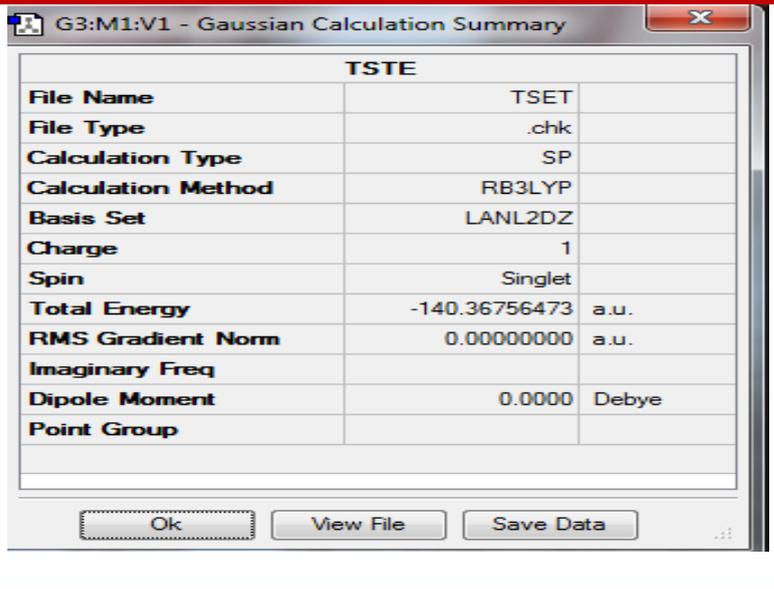
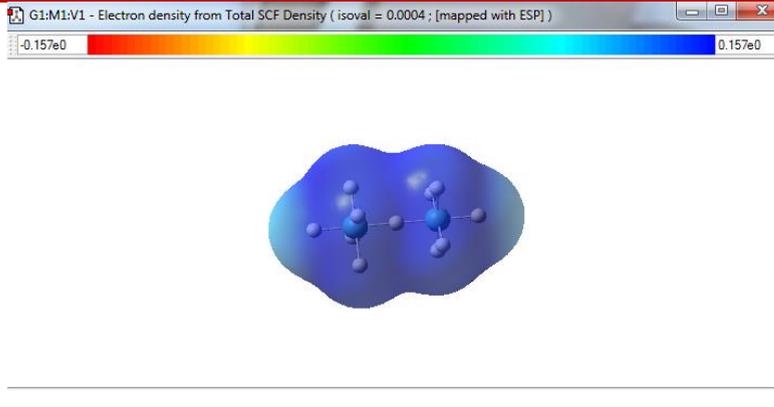
Rotational constants (GHZ):      24.7940696      0.9256239      0.9256239
Standard basis: LAMBL2DZ (5D, 7F)
There are 20 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
There are 18 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
There are 14 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
There are 14 symmetry adapted basis functions of B3 symmetry.
Integral buffers will be 262144 words long.
Raffenetti 2 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
66 basis functions, 142 primitive gaussians, 70 cartesian basis f
19 alpha electrons, 19 beta electrons
nuclear repulsion energy 118.0904262681 Hartrees.
NAtoms= 13 NActive= 13 NUniq= 4 SFac= 3.00D+00 NatPMM= 80 NAOKPM
```

Afficher Les groupe de la symétrie

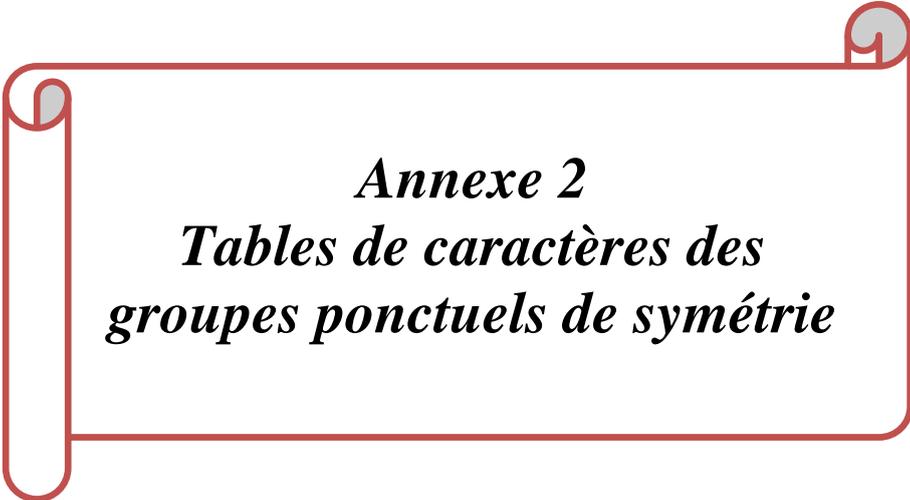
Enable Point Group Symmetry Current point group: D4
Constrain to subgroup: C1 For: All changes
Approximate higher-order point groups:
Tolerance: Default (0.01) Symmetrize
Always track point group symmetry Ignore Dummy Atoms
Rebond after Symmetrizing
Ok Help

Visualisation des orbites Moléculaire HOMO et LUMO

Current Surface:
MO (MO = 19): Isovalue = 0.045
Charge: 1 Spin: Singlet Gaussian MOs from: C:\Users\pc\Desktop\TSET.chk
New MOs Visualize Calculation Diagram
Isovalue: 0.045 Cube Grid: Coarse
Add Type: Highlighted Add List: 19a-20a,36a-37a
Current List: 19a-20a Update ...

<p>Afficher les résultats</p>	 <table border="1"><thead><tr><th colspan="3">TSTE</th></tr></thead><tbody><tr><td>File Name</td><td>TSET</td><td></td></tr><tr><td>File Type</td><td>.chk</td><td></td></tr><tr><td>Calculation Type</td><td>SP</td><td></td></tr><tr><td>Calculation Method</td><td>RB3LYP</td><td></td></tr><tr><td>Basis Set</td><td>LANL2DZ</td><td></td></tr><tr><td>Charge</td><td>1</td><td></td></tr><tr><td>Spin</td><td>Singlet</td><td></td></tr><tr><td>Total Energy</td><td>-140.36756473</td><td>a.u.</td></tr><tr><td>RMS Gradient Norm</td><td>0.00000000</td><td>a.u.</td></tr><tr><td>Imaginary Freq</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Dipole Moment</td><td>0.0000</td><td>Debye</td></tr><tr><td>Point Group</td><td></td><td></td></tr></tbody></table>	TSTE			File Name	TSET		File Type	.chk		Calculation Type	SP		Calculation Method	RB3LYP		Basis Set	LANL2DZ		Charge	1		Spin	Singlet		Total Energy	-140.36756473	a.u.	RMS Gradient Norm	0.00000000	a.u.	Imaginary Freq			Dipole Moment	0.0000	Debye	Point Group		
TSTE																																								
File Name	TSET																																							
File Type	.chk																																							
Calculation Type	SP																																							
Calculation Method	RB3LYP																																							
Basis Set	LANL2DZ																																							
Charge	1																																							
Spin	Singlet																																							
Total Energy	-140.36756473	a.u.																																						
RMS Gradient Norm	0.00000000	a.u.																																						
Imaginary Freq																																								
Dipole Moment	0.0000	Debye																																						
Point Group																																								
<p>Visualisation potentiel électrostatique moléculaire MEP</p>	 <p>G1:M1:V1 - Electron density from Total SCF Density (isoval = 0.0004 ; [mapped with ESP])</p> <p>Color scale: -0.157e0 (red) to 0.157e0 (blue)</p> <p>The image shows a 3D molecular model with a blue electrostatic potential map overlaid, indicating electron density distribution.</p>																																							

Une description plus détaillée du le logiciel et de ses différentes fonctionnalités sont disponibles sur le site web : <https://gaussian.com/>



Annexe 2
Tables de caractères des
groupes ponctuels de symétrie

Annexe 2

Tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie [7]

1. Groupes non axiaux :

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	$x^2, y^2, z^2,$ xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

2. Groupes C_n

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	1	ε	ε^*	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$
	1	ε^*	ε		

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	1	i	-1	$-i$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
	1	$-i$	-1	i		

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*		
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$(x^2 - y^2, xy)$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*		
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε		
	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}		
E_2	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
E_3	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		$(x^2 - y^2, xy)$

3. Groupes D_n

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	Xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	Xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	Yz

D_3	E	$2C_3(z)$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5(z)$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. Les groupes C_{nv} :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5(z)$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	Z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. Groupes C_{nh}

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	$C_3(z)$	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad i \quad -1 \quad -i \quad 1 \quad i \quad -1 \quad -i \\ 1 \quad -i \quad -1 \quad i \quad 1 \quad -i \quad -1 \quad i \end{array} \right\}$								(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad i \quad -1 \quad -i \quad -1 \quad -i \quad 1 \quad i \\ 1 \quad -i \quad -1 \quad i \quad -1 \quad i \quad 1 \quad -i \end{array} \right\}$								(x, y)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^3	S_5^5	S_5^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \end{array} \right\}$										(x, y)	
E'_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \quad 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \\ 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \quad 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \end{array} \right\}$											$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E''_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon \end{array} \right\}$										(R_x, R_y)	(xz, yz)
E''_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon^2 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad \varepsilon^{2*} \quad -1 \quad -\varepsilon^2 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^{2*} \\ 1 \quad \varepsilon^{2*} \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon^2 \quad -1 \quad -\varepsilon^{2*} \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon^2 \end{array} \right\}$											

C_{6h}	E	$C_6(z)$	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_6^3	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \end{array} \right\}$												(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \\ 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \end{array} \right\}$													$(x^2 - y^2, xy)$
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad -\varepsilon \quad \varepsilon^* \quad 1 \quad \varepsilon \quad -\varepsilon^* \\ 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad -1 \quad -\varepsilon^* \quad \varepsilon \quad 1 \quad \varepsilon^* \quad -\varepsilon \end{array} \right\}$												(x, y)	
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad 1 \quad -\varepsilon^* \quad -\varepsilon \quad -1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \quad -1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon \\ 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad 1 \quad -\varepsilon \quad -\varepsilon^* \quad -1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \quad -1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^* \end{array} \right\}$													

6. Les groupes D_{nh} :

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3(z)$	$3C_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Annexe 2 : Tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1			
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1			x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1			xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1			
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1			
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)		

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$			
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1			
E_1'	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0		(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0			$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1			
E_1''	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0		(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0			

D_{6h}	E	$2C_6(z)$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h(xy)$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1			
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1			
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	Z		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1			
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1			
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1			

B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	(x, y)
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

7. Groupe scubiques :

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ i \ -1 \ -i \ -\varepsilon^* \ -\varepsilon \ \varepsilon^* \\ 1 \ \varepsilon^* \ -i \ -1 \ i \ -\varepsilon \ -\varepsilon^* \ \varepsilon \end{array} \right\}$									
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ i \ -1 \ 1 \ -1 \ -i \ i \ -i \\ 1 \ -i \ -1 \ 1 \ -1 \ i \ -i \ i \end{array} \right\}$							$(x^2 - y^2, xy)$		
E_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ -\varepsilon \ i \ -1 \ -i \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ -\varepsilon^* \\ 1 \ -\varepsilon^* \ -i \ -1 \ i \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ -\varepsilon \end{array} \right\}$									

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i / 3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \ 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \\ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \end{array} \right\}$									
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ \varepsilon \ \varepsilon^* \ 1 \ -1 \ -\varepsilon \ -\varepsilon^* \ -1 \\ 1 \ \varepsilon^* \ \varepsilon \ 1 \ -1 \ -\varepsilon^* \ -\varepsilon \ -1 \end{array} \right\}$								(xz, yz, xy)	
T_g	3	0	0	-1	1	0	0	-1	(x, y, z)	
T_u	3	0	0	-1	-1	0	0	1		

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$	
A_2	1	1	1	-1	-1		(x, y, z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E	2	-1	2	0	0			(xy, xz, yz)
T_1	3	0	-1	1	-1			
T_2	3	0	-1	-1	1			

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Références

- [1] Reims, Atelier thématique "Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian" URCA-ROMEO, 2008.
- [2] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program, 1970 No 237,.
- [3] David Young, Computational Chemistry, Wiley-Interscience, Appendix, Gaussian, 2001, A.2.4, p336.
- [4] Sir John A. Pople, Journal of Computational Chemistry, Wiley-Interscience, 2004, vol. 25 n° 9.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004, <http://www.gaussian.com>
- [6]. <https://gaussian.com/gaussian16/>
- [7]. http://wiki.scienceamusante.net/index.php/Groupes_ponctuels_de_sym%C3%A9trie#Groupes_Cn

الملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو دراسة التركيب الإلكتروني ووضع الترابط في المجمعات المعدنية الانتقالية كدالة للتناظر الجزيئي. أتاحت النتائج التي تم الحصول عليها تحديد الترتيبات الهيكلية الأكثر استقرارًا وفقًا لمجموعة التناظر لمركبات البوليهدريد والهاليد المعدنية الانتقالية البسيطة. يعتمد التحليل على عدد من المعلمات الكمومية مثل مسافات d ، الزوايا ، الطاقة المدارية الحدودية (HOMO / LUMO) ، الفرق ΔE ، العزم ثنائي القطب μ ، الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي [MEP].

الكلمات المفتاحية: مجمعات المعادن الانتقالية ، النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) ، مجموعة نقاط التماثل (GPS) ، HOMO / LUMO.

ABSTRACT

The main objective of this master's dissertation is the study of the electronic structure and the bonding mode in transition metal complexes as a function of molecular symmetry. The results obtained have made it possible to determine the most stable structural arrangements according to the symmetry group of simple transition metal polyhydride and halide complexes. The analysis relies on a number of quantum parameters such as d-distances, angles, frontier orbital energy (HOMO/LUMO), difference ΔE , dipole moment μ , molecular electrostatic potential [MEP].

Keywords: Transition Metal Complexes, Density Functional Theory (DFT), Symmetry Point Group (GPS), HOMO/LUMO.

RESUME :

L'objectif principal de ce mémoire de master est l'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans les complexes de métaux de transition en fonction de la symétrie moléculaire. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les arrangements structuraux les plus stables selon le groupe de symétrie des complexes poly hydrides et halogénures de métaux de transition simples. L'analyse repose sur un certain nombre de paramètres quantiques telles que les distances d , les angles, l'énergie des orbitales frontières (HOMO / LUMO), la différence ΔE , le moment dipolaire μ , le potentiels électrostatique moléculaire [MEP].

Mots clés: Complexes de métaux de transition, la théorie fonctionnelle de la densité(DFT), Groupe ponctuel de symétrie (GPS), HOMO/LUMO

